The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	溶液中における芳香族分子の電子移動過程に関する研究
Author(s)	谷口, 彬雄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/578
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

溶液中における 芳香族分子の
電子移動過程に関する研究

谷 口 彬 雄

〔はじめに〕

分子が光によって電子を放出する光イオン化現象は、気体については理論的にも詳しく解明されている。ところが、溶液中での分子の電子移動過程については、溶媒の存在によって、もっと複雑な様相を呈するが、生体現象、化学反応、その他の重要な問題と関連し、興味深い分野となっている。

溶液中における芳香族分子の光励起による電子移動過程については、次の三種類に分けて考える事ができよう。

1) 励起状態における電荷移動錯体の形成と、励起状態における電子移動過程

2) 基底状態における電荷移動錯体の光励起による電子移動過程

3) 一光子ないし二光子吸収による直接溶媒へ電子放出する過程

1)の過程は、芳香族炭化水素のケイ光がアミン類によって消光される反応に対応しており、しばしば exciplex を生成する系である。基底状態においては相互作用をしていない分子でも、光励起することによって分子間相互作用が働き、電子移動過程を生ずる例は少くない。

2)の過程は、基底状態においてすでに分子間電荷移動錯体を作っている場合であり、弱い電荷移動錯体系においては、光励起することによってイオン化することが知られている。

3)の過程は、N,N,N′,N′－テトラメチル－P－フェニレンジアミン（TMPD）等において広範な研究がなされている。励起一重項，励起三重項等の光励起による二光子吸収と、直接二光子を同時に吸収する二量子吸収による光イオン化等が考えられている。また、最近、ペリレン等を初めとして、一光子吸収によるイオン化も発見されている。

本論文では、1)と3)における光イオン化について、以下の四つの章で述べてみたいと考える。

第一章では、芳香族炭化水素と芳香族アミンとの励起状態における電子移動反応の溶媒効果と、反応機構について述べる。すなわち、芳香族炭化水素

のケイ光のアミン類による消光反応機構の中で、解離したイオンラジカルの生成がどのような役割を果しており、それが、いかなる過程で生成しているかを明らかにしたい。

第二章では、N－ビニルカルバゾールの光電荷移動重合反応系におけるN－ビニルカルバゾールカチオンラジカルの生成とその消滅の過程について述べる。

第三章では、芳香族アミンと酸素分子との励起状態における電子移動反応について述べる。ここでは、電子移動過程及びその結果生じるイオンラジカルの挙動に対する溶媒効果について明らかにする。

第四章では、芳香族分子の一光子あるいは二光子吸収による直接的な溶媒への電子放出過程について述べる。二，三の有機分子については、347nmの一光子による光励起でイオン化することが明らかになった。そのイオン化の過程についても溶媒によって著しく異ってくることを実験的に明らかにした。

目　　次

〔はじめに〕…… 1

第一章　励起芳香族炭化水素とアミンとの相互作用による
イオン解離
ー exciplex を生じる系におけるイオン解離…… 5

第一節　芳香族炭化水素のケイ光のアミンによる消光と
exciplexの生成 …… 6

第二節　ピレンーN，Nージメチルアニリン系における
イオン解離の溶媒効果 …… 9

第三節　イオン解離の機構 …… 31

第二章　Nービニルカルバゾール，Nーエチルカルバゾール
の電子移動反応 …… 43

第一節　Nービニルカルバゾールのカチオン重合 …… 44

第二節　電子受容体存在下でのNービニルカルバゾール，
Nーエチルカルバゾールカチオンの生成消滅機構 …… 46

第三節　Nービニルカルバゾール，Nーエチルカルバゾー
ルの有機溶媒中におけるカチオン生成 …… 61

第四節　Nービニルカルバゾール，Nーエチルカルバゾー
ルの励起一重項状態の吸収スペクトル …… 66

第三章　芳香族アミンの励起状態における酸素分子への電子
移動反応と接触及び解離したイオン対の生成 …… 70

第一節　ジフエニルーPーフエニレンジアミンと酸素分子
との相互作用と、光酸化反応 …… 71

第　二　節　　ジフエニルーPーフエニレンジアミンカチオン
ラジカルの生成消滅機構と励起状態における酸
素分子との相互作用 …… 73
第　四　章　　芳香族化合物の有機溶媒中における光イオン化 …… 98
第　一　節　　芳香族炭化水素における光イオン化の分類 …… 99
第　二　節　　二、三の芳香族化合物の有機溶媒中における光
イオン化 ……101

文　　献 ……107

謝　　辞 ……111

第一章　励起芳香族炭化水素とアミンとの相互作用によるイオン解離

― exciplex を生じる系におけるイオン解離

〔要　　旨〕

種々の溶媒中におけるピレン－N，N－ジメチルアニリン（DMA）系の解離したイオンラジカルを直接的にn秒領域の光電流ならびにn秒領域の吸収測定によって観測した。それによると、単に極性溶媒中においてのみならずexciplexのケイ光が観測されるような比較的極性の小さな溶媒中においても解離したイオンラジカルが存在している。アセトニトリル溶媒中では、このイオン解離の量子収率は、0.5にも及び、芳香族炭化水素のアミン類による消光反応機構を考える上で、このイオン解離は重要な役割を果している。

また、この解離したイオンの生成は、主にexciplexのケイ光状態が生成する以前の"non-relaxed" CT（charge transfer）状態より生成している。そして一部はexciplexのケイ光状態からもイオン解離しているものと考えられる。

この章に関連した投稿論文は、文献7，8である。

第一節　芳香族炭化水素のケイ光のアミン類による消光とexciplexの生成

溶液中における芳香族炭化水素のケイ光は、アミン類等によって消光される。そして、励起状態だけで安定に存在する一種の電荷移動錯体（ＣＴ型分子化合物）が多くの場合生ずる。この〃hetero-excimer〃ないし、〃exciplex〃のケイ光性のものは、ペリレンとＤＭＡの場合にLeonhardtとWeller[1,2]らによってはじめて見出され、その後数多くの研究がなされている。

この芳香族炭化水素のケイ光消光における電子移動反応機構に関して、exciplexケイ光の溶媒効果が研究された。[3,4]　これらのピレン－DMA，アントラセン－N,N－ジエチルアニソン（ＤＥＡ）などについての測定結果によると、ケイ光量子収率とケイ光寿命は、溶媒の誘電率εの増加に従い減少するが、寿命の減少の程度はごくわずかなのに対し、量子収率のそれは極めて著しい。　εの小さな領域において、ｎ－ヘキサンからトルエンへと溶媒が変ることによって、exciplexのケイ光寿命はほとんど同じであるにもかかわらず、ケイ光量子収率は、大巾に減少する。このような結果に対する説明として二つの考え方がある。

(1)　exciplexと溶媒との相互作用によって、exciplexの構造が変化しεの増大にともない無輻射遷移確率k_iは増大し、ケイ光輻射遷移確率k_fが減少する。

このスキームによると、ケイ光量子収率ηは

$$\eta = \frac{k_f}{k_f + k_i} \qquad (1.1)$$

となり、寿命τは

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_i} \qquad (1,2)$$

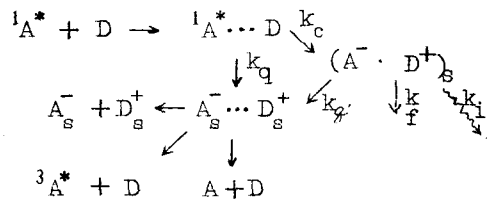
と書ける。溶媒の誘電率の増大につれて、η , τ 共に減少するが、$\eta = k_f \tau$ であり、k_f の減少の程度だけ η のほうが大きく減少することになる。[3]

(ii) 溶媒の誘電率の増加と共に、溶媒和されたイオン対のエネルギーレベルが低下し、encounter collision に際して、exciplex の形成ではなく、

$$A^* \cdots D \rightarrow A_s^- \cdots D_s^+$$

のような電子移動反応が生じる割合が増えてくる。exciplex の構造が溶媒によって変化するわけではないが、電子移動反応により消光される割合が増加するために、溶媒の極性の増加と共に、ケイ光量子収量が大巾に減少する。[4]

反応スキームで示すと次のようになる。[5]



(1, 3)

ここで $(A^- \cdot D^+)_s$ が exciplex である。

そこで、ケイ光収率と寿命は

$$\eta = \frac{k_f \ k_c}{(k_c + k_q)\ (k_f + k_i + k_{q'})} \qquad (1, 4)$$

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_i + k_{q'}} \qquad (1, 5)$$

となる。

ケイ光収量は寿命に比して、$k_f \cdot k_c / (k_c + k_q)$ の因子だけ異る。k_f , k_c が溶媒の極性に無関係としても、k_q によって極性と共に減少

することになる。

現在のところ、上の二つの考え方を完全に否定する積極的な理由はない。

一方、イオンラジカルの存在については、閃光法によって、例えば、ピレン－ＤＭＡ－アセトニトリル系等の非常に大きな誘電率の溶媒の中において、ピレンアニオンラジカルとＤＭＡカチオンラジカルの生成が、実験的に確められている。[2,5,6] ところが、それが解離した成分であるかどうかは不明のままである。

我々は、明らかに解離したイオン成分の存在を、比較的小さな誘電率の溶媒中においても確認した。[7] さらに、このイオン解離の、芳香族炭化水素のケイ光消光反応機構に対する寄与を定量的に明らかにし、イオンラジカルの生成消滅機構について、新しい知見を得た。[8]

第二節　ピレン—N,N—ジメチルアニリン系におけるイオン解離の溶媒効果

§1. 実　験

n秒領域におけるイオン種の観測には、主に次の二つの方法を用いた。

i）光電流測定

ii）フラッシュフォトリシスによるtransient 吸収スペクトル

光電流測定に関する光学系は図（1—1）にしてある。励起光源としては日本電子㈱製のルビーレーザー〔Q-switched giant pulse ruby laser（JLR—02A）〕の第二高調波である347nm の光パルスを用いた。第二高調波は、変換効率約8%のADP結晶に694nm のレーザー出力光を通過させることによって得られる。光パルスの半値巾は約15～20n秒で出力は、約2×10^{17} photons／pulse（347nm）である。

光学系のセットには、H_e—N_e ガスレーザーの光を347nm の光路に合わせて行なった。

光電流測定セルは、図（1—2）に示してあるが、9㎜×10㎜のニッケル板あるいは、白金板を7㎜離して取付け、脱ガスできる構造に造ったものである。直接光が電極に当らないように、セルの前にスリットを置いている。印加電圧は90Vから540Vまで印加できる。得られる光電流の信号は、50Ωの低抗または、手製のエミッターホロワー増巾器を通して電圧に変換して測定している。このエミッター ホロワー の特性は、2KH_zから150MM_zまで測定可能である。信号の大きさに応じて入力インピーダンスが13.2，4.1，0.89KΩ等数種類のエミッターホロワーを作製した。

また、いくつかの小さな電流の測定には岩通カスケードアンプ（type CA—2）も合わせて使用した。

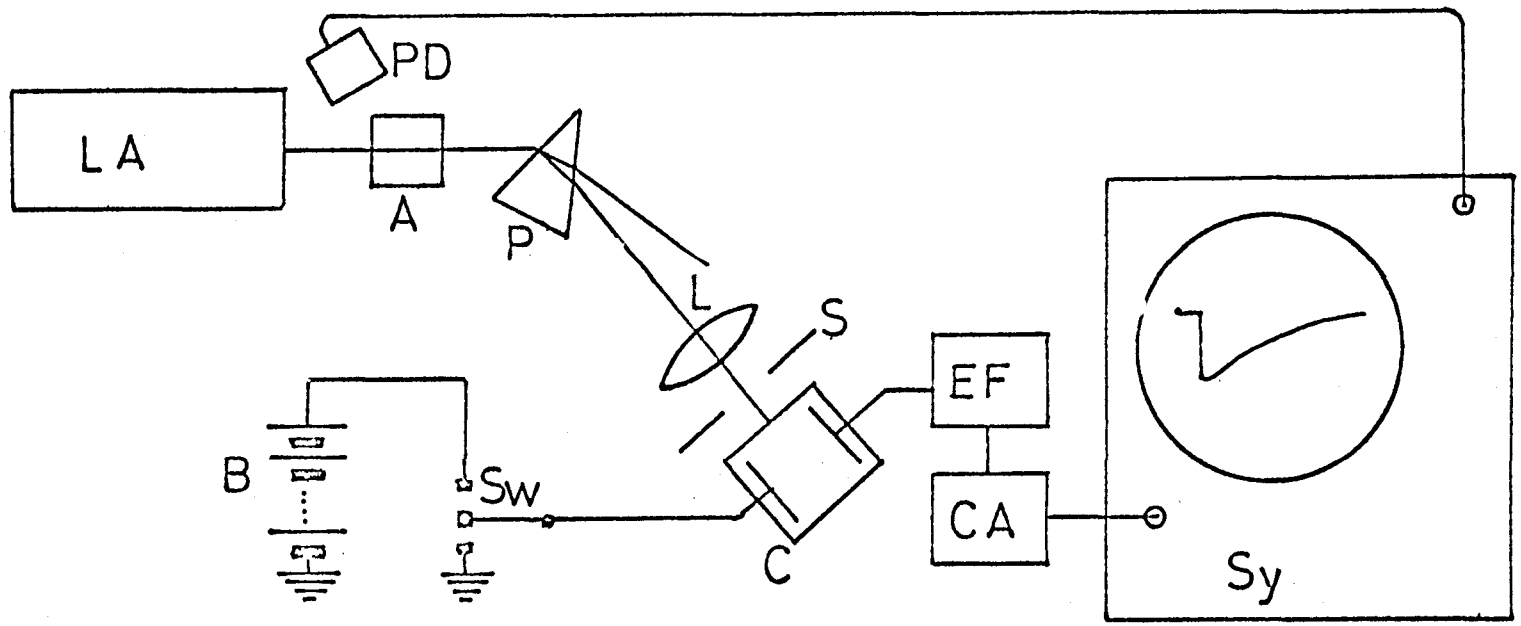


図１－１　　光電流測定装置概略図

LA：　Ｑ－スイッチルビーレーザー，ＰＤ：photo－diode，A：ADP高周波発生結晶
P：　694 nmと347 nmの波長の光を分離させるためのプリズム，　Ｌ：レンズ
S：　スリット，　Ｃ：光電流測定用セル，　Ｂ：電源，　ＳＷ：スイッチ
EF：　エミッターホロワー増巾器，　ＣＡ：カスケードアンプ type CA－2
SY：　Tektronix 585Ａシンクロスコープ

この測定の電気回路全体の時定数（time constant）は、50Ωの抵抗を使用している場合には、5n秒より小さい。ところが、入力インピーダンスが大きなエミッターホロワーを用いると、セルの浮遊容量，ケーブルの容量等が効いてきてかなり大きくなる場合がある。

また暗電流の直流電流は、エミッターホロワーおよび、Tektronix585Aシンクロスコープの AC カップリングを通してカットしている。

励起光強度依存性の実験は、レーザーパルスの強度を透過度の知れたニュートラルフィルターにより変化させて行なった。光強度の絶対値の測定は、ballistic thermopile TRG model 100（Hadron）を用いて行なった。

n秒領域の transient 吸収スペクトルの測定の概略図は、図（1－3）に示している[9]。キセノンフラッシュ光をモニター光とするこの方法においては、吸収強度の時間変化が観測可能である。

また、レーザー光の酸素、キセノンガス中での break down スパークランプを用いて吸収スペクトルを観測した。その測定の概略図は、図（1—4）に示されている。

ケイ光寿命の測定は、ルビーレーザーを用いた測定も行なったが、N_2 ガスレーザーを励起光源として測定した。定常光による試料の吸収スペクトルはキャリー15によって測定した。

各試料の精製は以下の通りである。

ピレンは chromatograph と zone－melting を繰り返し精製した。DMAは、無水酢酸で還流し、水洗、乾燥後数回真空蒸留を繰り返した。アセトニトリルは、五酸化リンで数回還流し、炭酸カルシウムを加えて分留したものを用いた。その他の溶媒，n－ヘキサン，トルエン，エチルエーテル

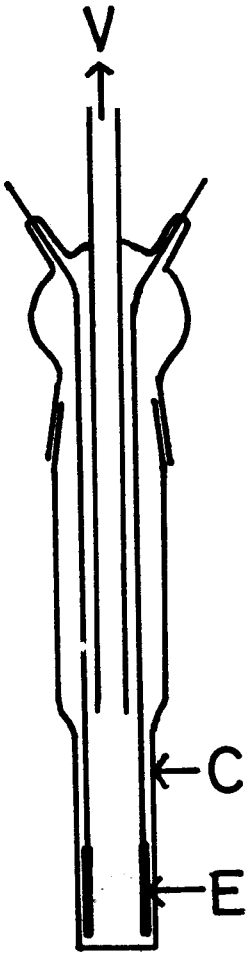


図１－２　　光電流測定用セル

(C)　石英ガラス角セル

(E)　白金またはニッケルの電極

モノクルベンゼン，塩化エチレン，塩化メチレン，メチルエチルケトン，アセトンは、スペクトル用試薬（Merck spectrograde）をそのまま用いた。

すべての溶液は、低温凍結－排気－昇温融解を繰り返すことによって完全に脱気した。

試料の濃度は、すべてピレンから5×10^{-4} mole／ℓ、ＤＭＡが8×10^{-2} mole／ℓである。

測定は、すべて室温で行なわれた。

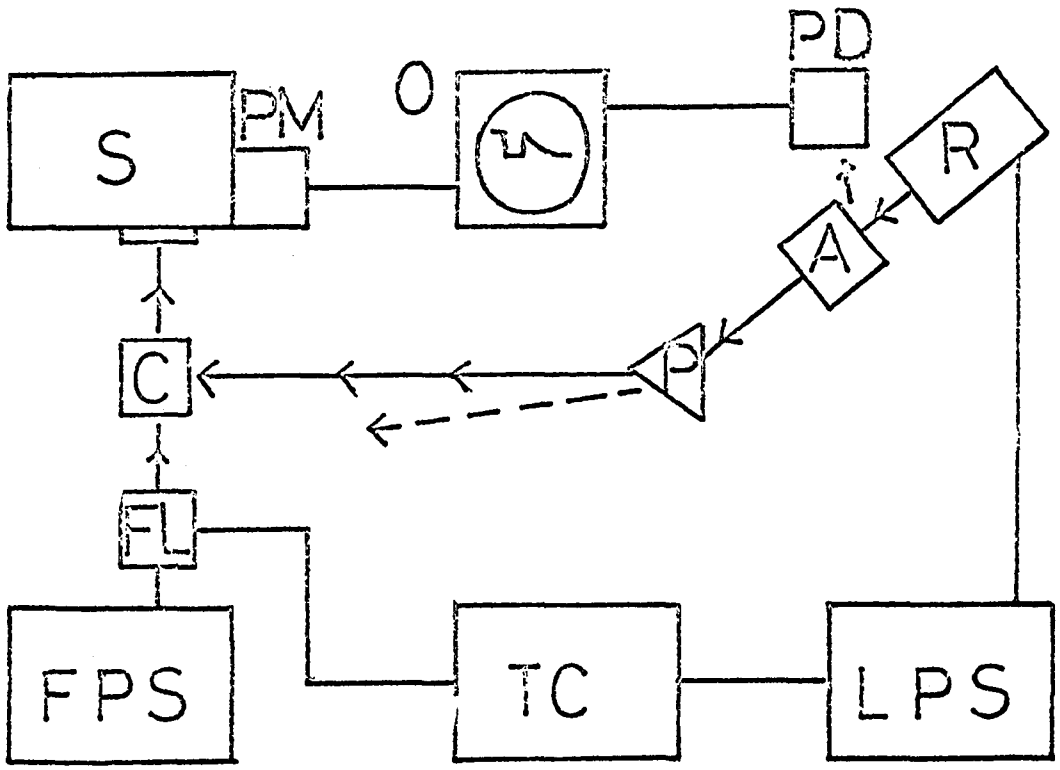


図１－３　　transient 吸収スペクトル測定装置概略図

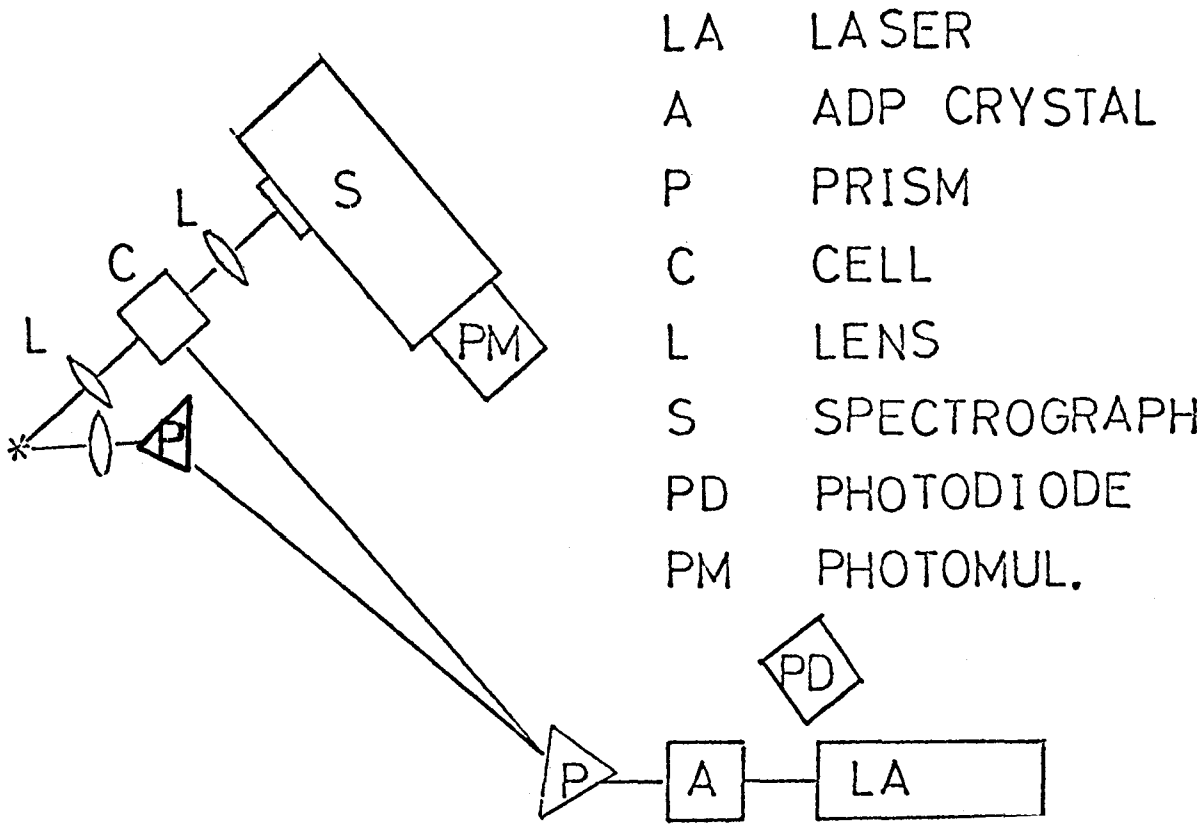


図１－４　レーザーの break down スパークによる吸収スペクトル測定装置概略図

§2 光電流の解釈

一般的に言って光電流密度は次の式で与えられる。

$$i(t) = \sum_j Z_j e n_j(t) \mu_j E_{eff} \qquad (1,6)$$

ここで、$Z_j e$，μ_j，$n_j(t)$は、それぞれ j 番目のキャリヤーの電荷，モビリティー，単位体積当りのキャリヤーの数である。そして、E_{eff}はキャリヤーに働く有効電場である。

有効電場は、溶液の誘電率をεとすれば、外部印加電場E_{app}と次の関係にある。

$$E_{eff} = E_{app}/\varepsilon \qquad (1,7)$$

我々の系では、カチオン濃度とアニオン濃度は同じで（n(t)）ある。従って、（1,6）式は

$$i(t) = e\,n(t)(\mu_{anion} + \mu_{cation}) E_{app}/\varepsilon \qquad (1,8)$$

と書ける。

実際の場合、生じたイオンの濃度を求めようとすると、イオンラジカルの種々の溶媒中でのモビリティーの値が必要であるが、ほとんど解っていない。

そこで、イオンのモビリティーは、溶媒の粘度ηの逆数に比例するという仮定を用いた。[11] これは、イオンの生成量が比較的少ない場合には、モビリティーとイオンの濃度が無関係となり、一応現段階では一番良い仮定と考えられる。

そうすれば生じたイオンの濃度は、（photocurrent）$\times\eta\times\varepsilon$に比例することになる。しかし、実際は、溶媒の極性が増すことによって、イオンと溶媒との相互作用の程度が異ることが予想される。従って、イオンの大きさが見かけ上大きくなると思われ、モビリティーが若干小さくなる。この点は定量的には評価できないために、上のイオン濃度の見積りには若干の誤差が含まれるものと思われる。

イオンが電極に到達して消滅する過程については、μ秒程度における光電流の測定においては、完全に無視して考えることができる。

§3 結果および議論

ピレン－ＤＭＡ－溶媒の三成分系において、レーザーのbreak down スパーク発光をモニター光として、transient 吸収スペクトルを測定した結果を図（１－５）に示してある。このアセトニトリル，ピリジンを溶媒とした場合において、４４０から５１０nm付近にピレンアニオンとＤＭＡカチオンに帰属される吸収と４００nm付近のピレンのＴ－Ｔ吸収による吸収帯がはっきり見られる。(6)

exciplexのケイ光が観測されないアセトニトリル溶液の場合、ＤＭＡの濃度が 8×10^{-2} mole/ℓ と大きいため、イオンの立ちあがりは速いことが予想される。光電流と、ピレンアニオンの吸収強度の立ちあがりは、３４７nm パルスの時間積分形と一致しており、イオンの速い生成を示している。この様子は、図（１－６）に示されている。

図（１－７）にピレン－ＤＭＡ－アセトンの系における光電流の減衰曲線とピレンアニオンの吸収の時間変化が示されている。これによると、イオンラジカルは、μ秒の時間領域にかけてゆっくり減衰していることが知られる。もしイオンラジカルがアニオンラジカル（P_y^-）とカチオンラジカル（DMA^+）の二分子的再結合反応によって消滅するとすれば、イオン濃度の時間ｔとの関係は、

$$\frac{1}{a} = Kt + C \quad (K, C: 定数) \qquad (1,9)$$

となるはずである。実際に、図（１－７）における減衰曲線について解析してみると、図（１－８）に示されているように、よい直線関係が得られ、生成したイオンは、解離しており、再結合によって消滅していることが理解される。溶質の濃度が同一であるにもかかわらず、図（１－８）において(a)と(b)の勾配が少し異っているのは、光電流として観測されるセルの中における溶液の領域と、吸収として観測される領域が、光電流測定と吸収測定の方法において本質的に異っているために、観測されるイオンラジカルの初期濃度に違いが生じているという理由による。

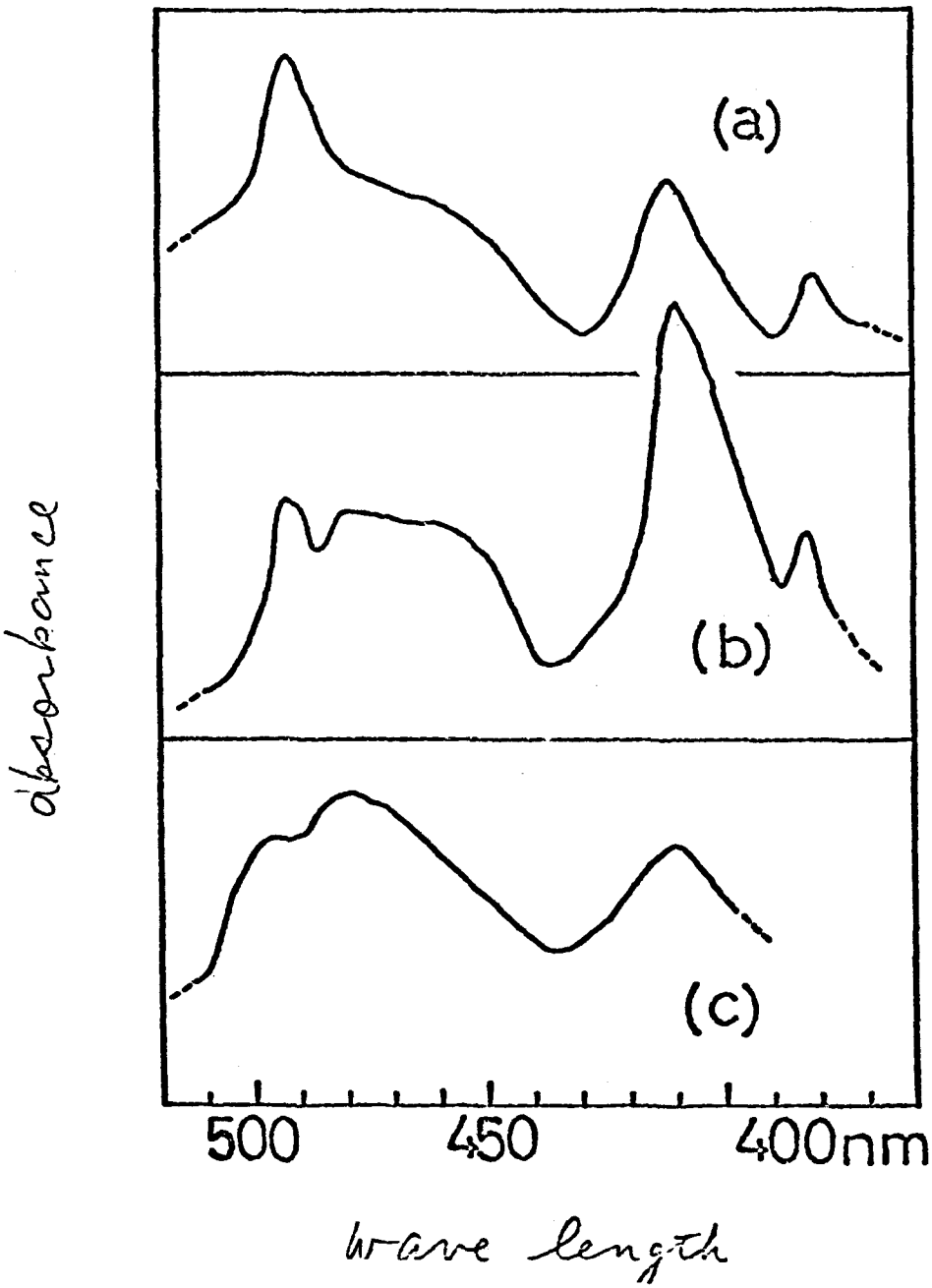


図１－５　　レーザーの"break down"スパークによるピレンＤＭＡ系の吸収スペクトル

ａ）　アセトニトリル溶液：O_2 スパーク

ｂ）　アセトニトリル溶液：X_e スパーク

ｃ）　ピリジン溶液：O_2 スパーク

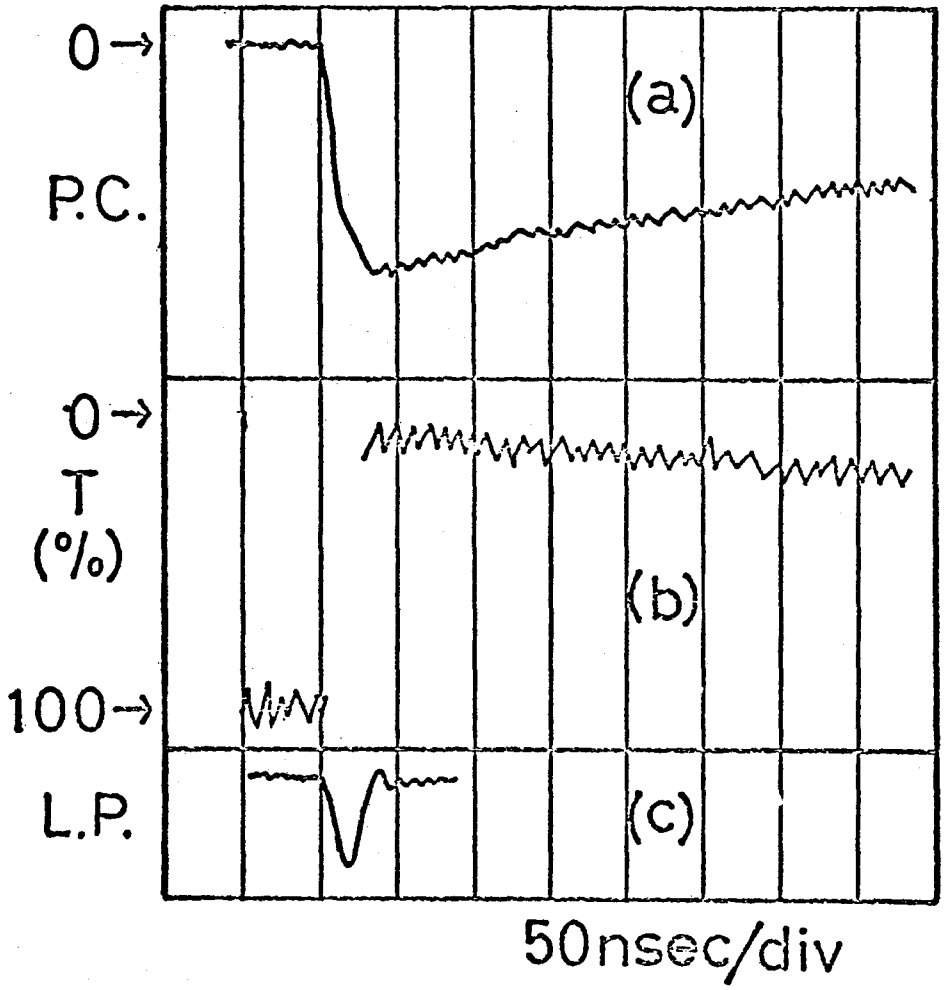


図１－６　　ピレン－ＤＭＡ－アセトニトリル系における光電流と吸収の立ち上がり曲線

ａ）光電流

ｂ）４９３nmにおけるピレンアニオンラジカルの吸収

ｃ）レーザーパルス

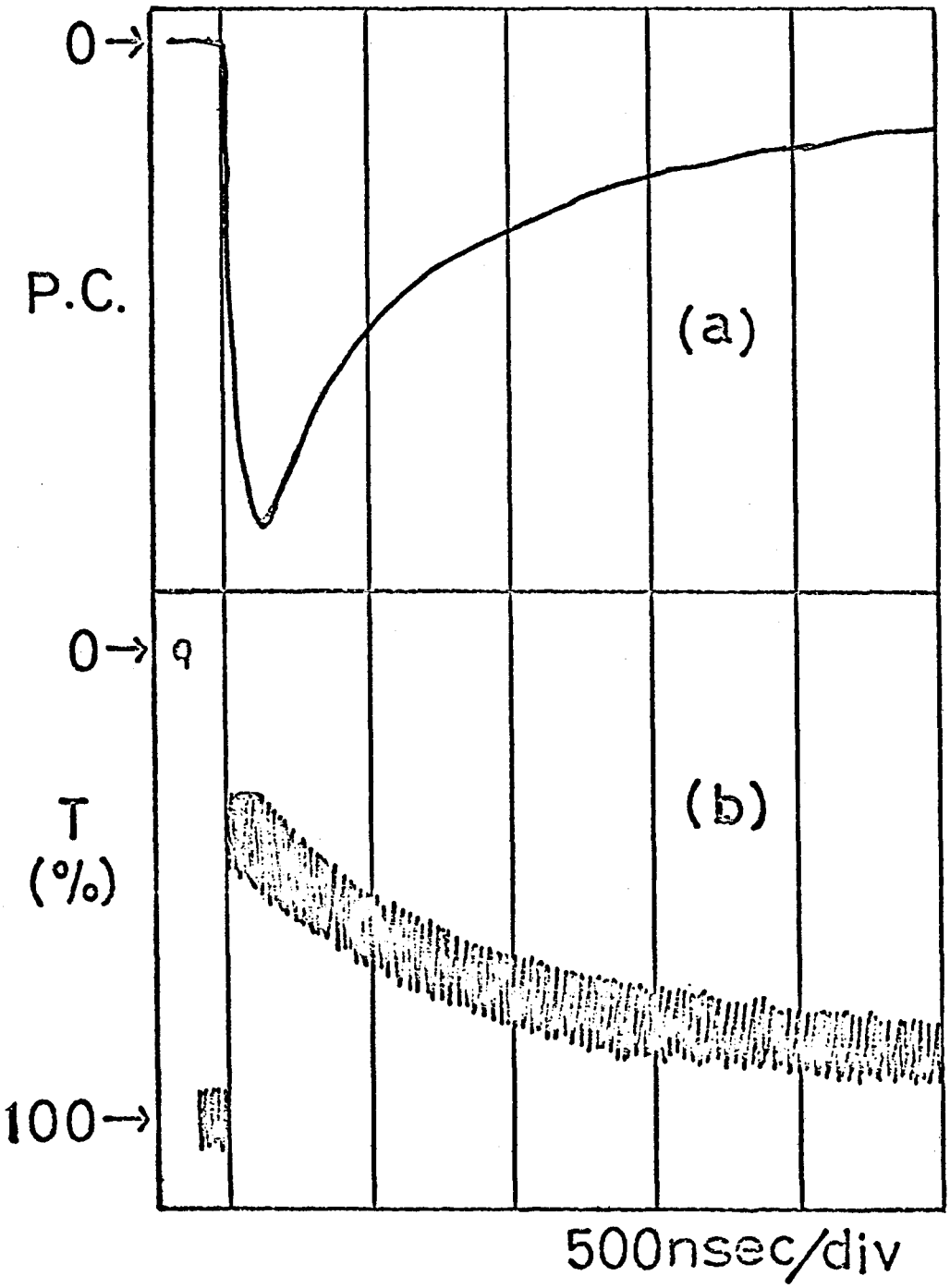


図1－7　ピレン－DMA－アセトン系におけるイオンの減衰過程
a）光電流　　b）493 nmにおけるピレンアニオンラジカルの吸収

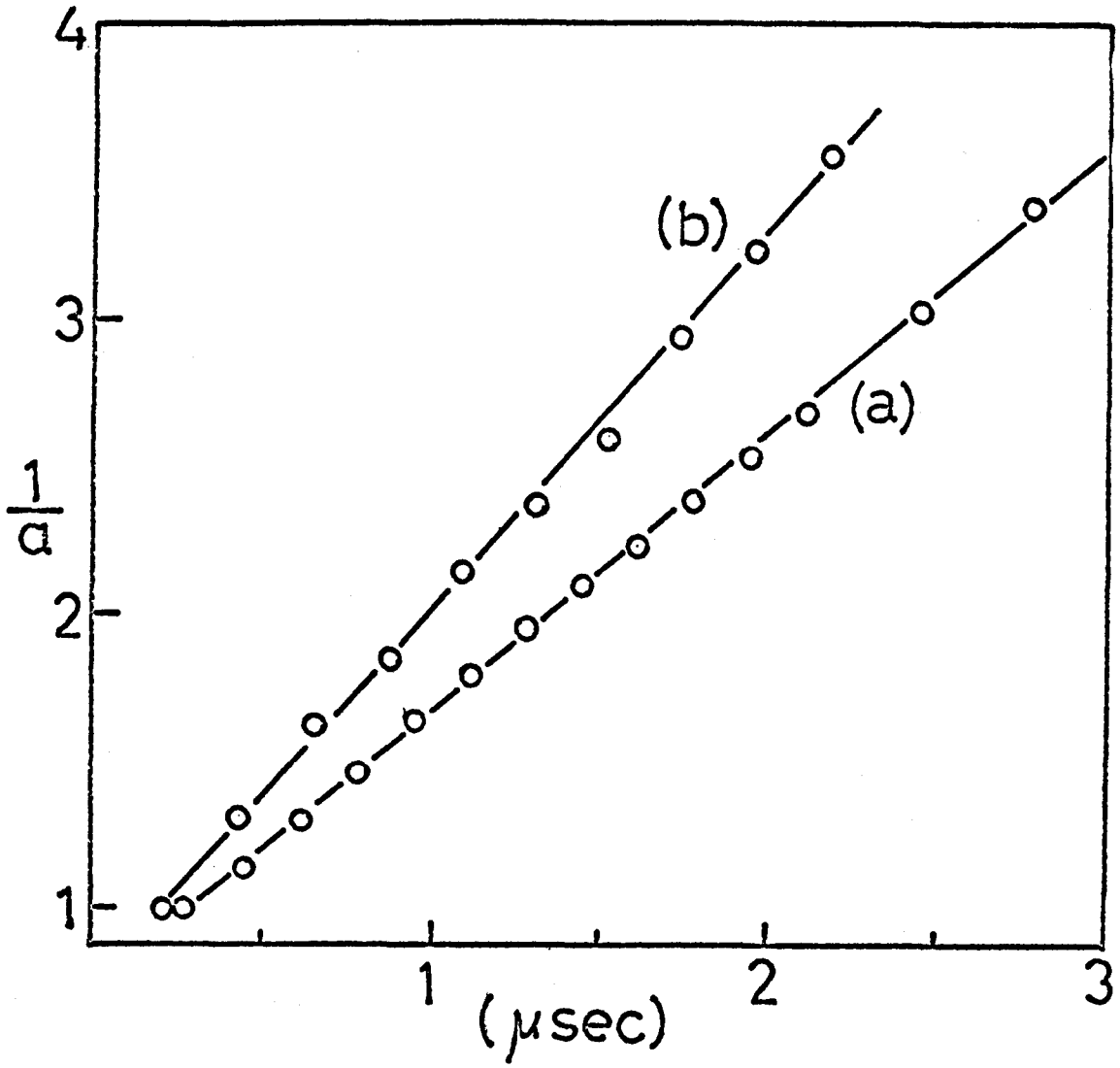


図１－８　　図１－７における減衰曲線の解析

a）光電流の逆数と時間 t との関係

b）吸光度の逆数と時間 t との関係

前にも述べたように、イオンラジカルの生成は速く、減衰はμ秒領域までゆっくりした減衰を示すので、励起直後における光電流の尖頭値は解離したイオンの濃度に比例した量として与えられる。ところが、イオンの生成量を評価する際に、一つの問題がある。すなわち、レーザー光においては、光強度はかなり強く、二光子吸収によってピレンがイオン化する可能性があるということである。この問題を調べるために、光電流の光強度依存性の実験を行なった。その結果は図（1－9）に示されている。ここでは、ピレン－ＤＭＡ－アセトニトリルの場合が示されているが、もっとも主要な過程が、一光子吸収によるイオン化であることが図（1－9）より結論できる。
誘電率の小さな溶媒においても図（1－9）と同様の結果が得られている。
すなわち、励起ピレン分子とＤＭＡ分子がencounter collisionによって、ＤＭＡ分子からピレン分子へ一電子移動することによって、イオンラジカルが生じる。

実際の測定において、ピレン－ＤＭＡ－溶媒系の光電流のみならず、ピレン－溶媒系，ＤＭＡ－溶媒系，溶媒のみの光電流も測定した。ＤＭＡ－溶媒系および溶媒のみにおける光電流は、まったく観測されないか、または、ピレン－ＤＭＡ－溶媒系と比べて著しく小さな量である。ところが、ピレン－溶媒系においては、かならずしも三成分系と比べてまったく無視できるほど小さくはない。特に、溶媒の極性が小さい時には、その比率は大きい。
例えば、アセトニトリルを溶媒とした場合には、ピレン－溶媒系の光電流は三成分系のそれの約５％の大きさである。この二成分系における三成分系の光電流の割合は、溶媒の誘電率が小さくなるにつれて増大する。すなわち、溶媒が、アセトン，ピリジンでは約１０％，塩化メチレンでは３０％，モノクロルベンゼンでは５０％、そしてエチルエーテルでは１００％とほゞ同じ程度になる。これらの結果は、ピレン－ＤＭＡ－溶媒系の光イオン化の方が、ピレン－溶媒系の光イオン化より、より大きく溶媒の極性によって変化することを意味している。

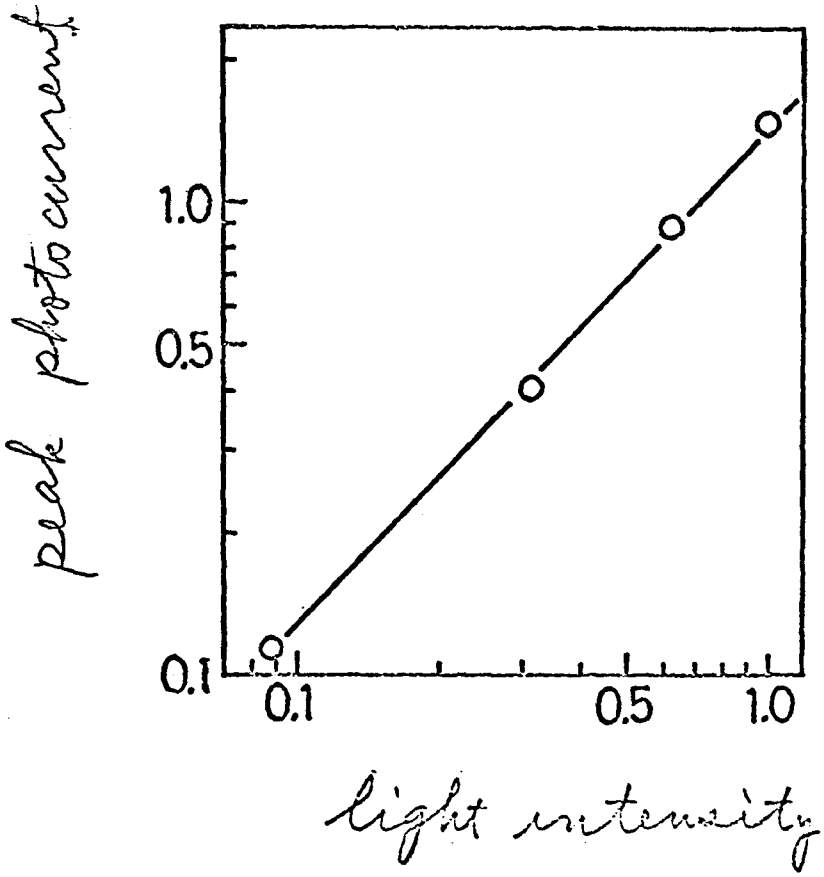


図１－９　　ピレン－ＤＭＡ－アセトニトリル系における

光電流尖頭値の光強度依存性

ピレン－溶媒系におけるイオン化は、単に、ピレンだけに留まらず、他の芳香族分子においても見られる。この点については、第四章において詳しくとりあげるが、ピレン－溶媒系における基本的な点を述べておく。ピレン－溶媒系の光電流の光強度依存性の結果より、このイオン化のもっとも主要な過程は、二光子吸収によるイオン化であることが結論される。この二光子吸収が、同時に二個の光子を吸収するいわゆる二量子吸収か、または何らかの中間体による吸収かどうか、かならずしもはっきりはしていないが、酸素添加効果がないことから、二量子吸収である可能性が大きいと思われる。従って、ピレン－溶媒系のイオン化は、励起ピレンとＤＭＡのencounter collision によるイオン化の速さと比べて、速い過程で生じていると考えられる。そこで、あらい近似ではあるが、励起ピレンとＤＭＡの相互作用によるイオン生成量は、三成分系の光電流から二成分系のそれを差し引いた量に比例しているとして取り扱った。このようにして得られたイオン初期生成量の相対的収率（I_c^*）が、表（１－１）に与えられている。ここにおいて、もちろん、本節§２で述べたように、溶媒の粘度，誘電率等の補正をして、イオン初期生成量を求めている。三成分系の光電流そのものから得られる見かけ上のイオン初期生成量の値（I_c'）も合わせて表（１－１）に示されている。
上のあらい取り扱いをしない場合でも、以下の議論を変更するほどの大きな差はないものと考えられる。

ｎ－ヘキサン中における光電流は、ほとんど観測されない。すなわち、励起ピレンとＤＭＡとの相互作用による解離したイオン種は存在していないものと考えられる。ところが、吸収スペクトルにおいては、ピレンアニオンラジカルの吸収と同じところに吸収がみられ、その強度の時間変化が図（１－１０(a)）に示されている。また、ピレン－ＤＭＡ exciplex のケイ光の減衰曲線も合わせて図（１－１０(b)）に示されている。図（１－１０(a)(b)）においてこれらの減衰の様子は非常によく一致していることが見られる。実際に、これらの減衰曲線を片対数プロットすると、図（１－１１）に示されているよう

Solvent	ε	$\Delta F(HE)$	$\Delta F(A_S^- \cdots D_S^+)$	$\Delta F(A_S^- + D_S^+)$	I_c'	I_c^*	I
Acetonitrile	37.5	3.02	2.80	2.86	1.0	1.0	0.5
Acetone	20.7	3.03	2.85	2.95	0.3_2	0.3_0	0.1_5
Methylethyl ketone	18.5	3.03	2.86	2.97	0.2_2	0.2_1	0.1_0
Pyridine	12.3	3.03	2.92	3.08	0.1_2	0.1_1	0.05_5
Ethylene chloride	10.4	3.04	2.95	3.15	0.01_9	0.01_4	0.007_0
Methylene chloride	9.08	3.04	2.98	3.20	0.01_4	0.01_0	0.005_0
Chlorobenzene	5.62	3.06	3.12	3.48	0.008	0.004	0.002
n-Hexane	1.89	3.28	3.84	4.93	——	——	——

表１－１　△Ｆ（ＨＥ）：exciplex状態の自由エネルギー
△Ｆ（$A_S^- \cdots D_S^+$）：イオン対状態の自由エネルギー
△Ｆ（$A_S^- + D_S^+$）：解離したイオン状態の自由エネルギー
I_c' ：観測されたイオンの相対濃度
I_c^* ：二光子吸収によるピレンのイオン濃度を差し引いた相対濃度
Ｉ ：解離したイオンの量子収率
（但し、自由エネルギーの値は、基底状態を基準とした）

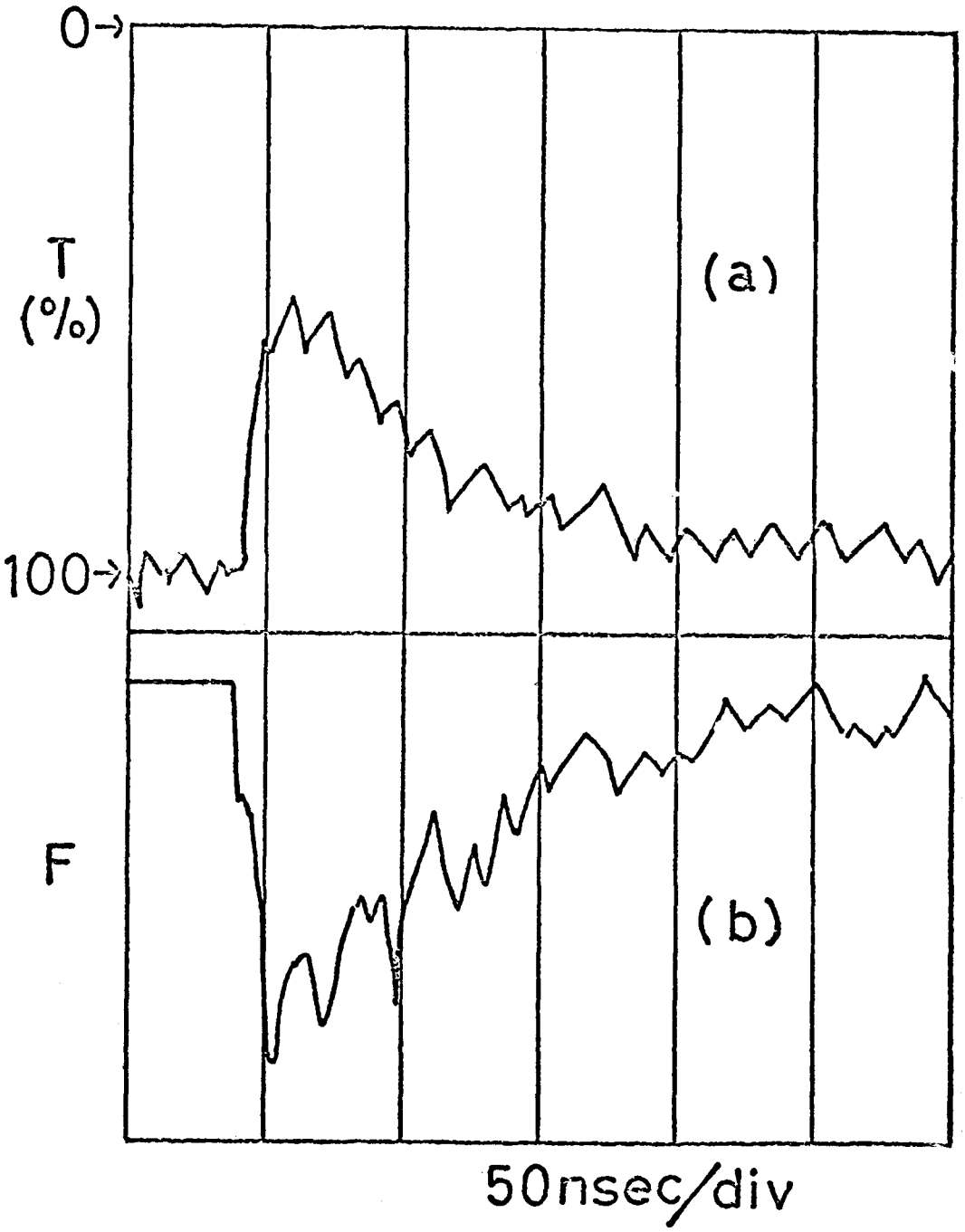


図１－10　ピレン－ＤＭＡ－ｎ－ヘキサン系の
ａ）７１９ｎｍにおける吸収の立ち上がりと減衰曲線
ｂ）exciplexのケイ光の立ち上がりと減衰曲線

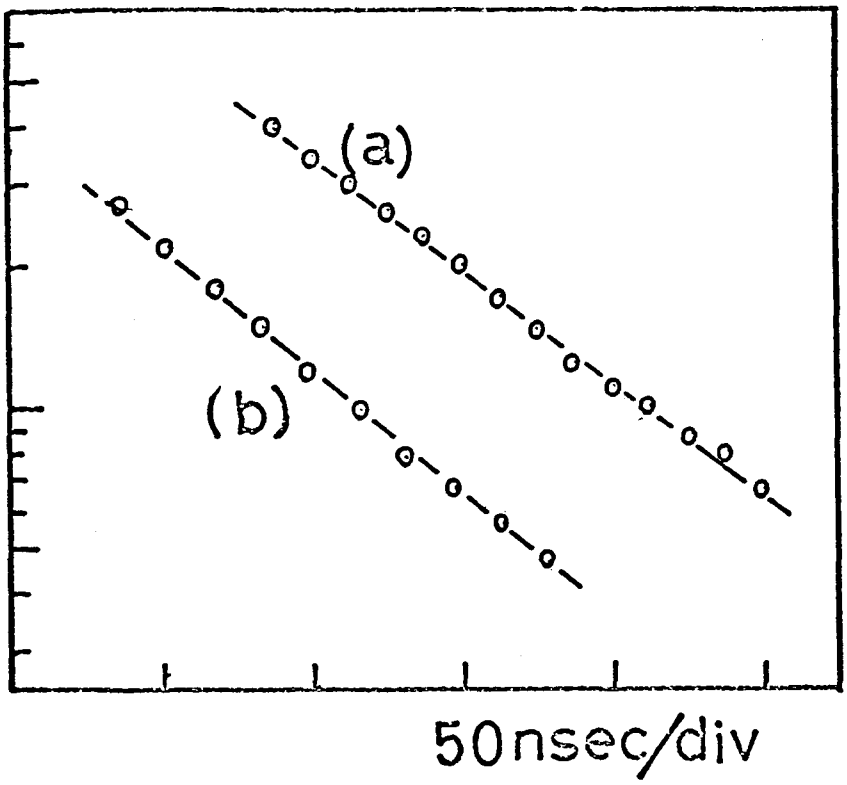


図１－11　　図１－10における減衰曲線の片対数プロット

a）吸　収

b）ケイ光

に、ほとんど同じ寿命で減衰していることが知られる。すなわち、n－ヘキサン溶液におけるピレンアニオンに似た吸収は、exciplexによるものである。exciplex は、n－ヘキサン中においても、イオン的な構造をとっていることが知られる。このことは、Potashnik らによっても明らかにされている。[12] 彼等は、ピレン－N,N′－ジエチルアニリン（DEA）系などにおいて、電子受溶体アニオンラジカルのそれに似た吸収帯を観測している。

解離したイオンラジカルの絶対的な量子収率を得るために完全に解離しており、もっとも収率の大きいピレン－DMA－アセトニトリルの系においてピレンアニオンラジカルの定量的測定を行なった。明らかに解離したイオンであることは、図（1－12）に示されている。exciplex系におけるイオン生成量の絶対的量子収率については、Knibbe らによって、アントラセン，ペリレン，テトラセン，コロネン－DEA－アセトニトリル系についてμ秒フラッシュフォトリシスによって得られている。[13] しかし、図（1－12）においても知られるように、生成したイオンラジカルは、比較的速い減衰を示しており、n秒領域における定量的取り扱いによらねば正確な量子収率は得られないものと考えられる。そこでμ秒フラッシュフォトリシスによって得られた量子収率と比較検討するために、アントラセン－DMA－アセトニトリル系についても定量的研究を行なった。ピレンおよびアントラセンアニオンラジカルのモル吸光係数として、次の値を使用した。[14]

ピレンアニオンラジカル（719 nm）：4300

アントラセンアニオンラジカル（714nm）：9500

その結果、ピレン－DMA－アセトニトリル系におけるイオン生成の量子収率は0.5，アントラセン－DMA－アセトニトリル系におけるそれは0.3という値が得られた。アセトニトリル溶媒におけるイオン生成の量子収率の値を基準として種々の溶媒における解離したイオン生成の量子収率（I ）の値が表（1－1）に示されている。我々の得たアセトニトリル溶媒中でのイオン量子収率の値は、Knibbe らによって求められたアセトラセン－DEA－

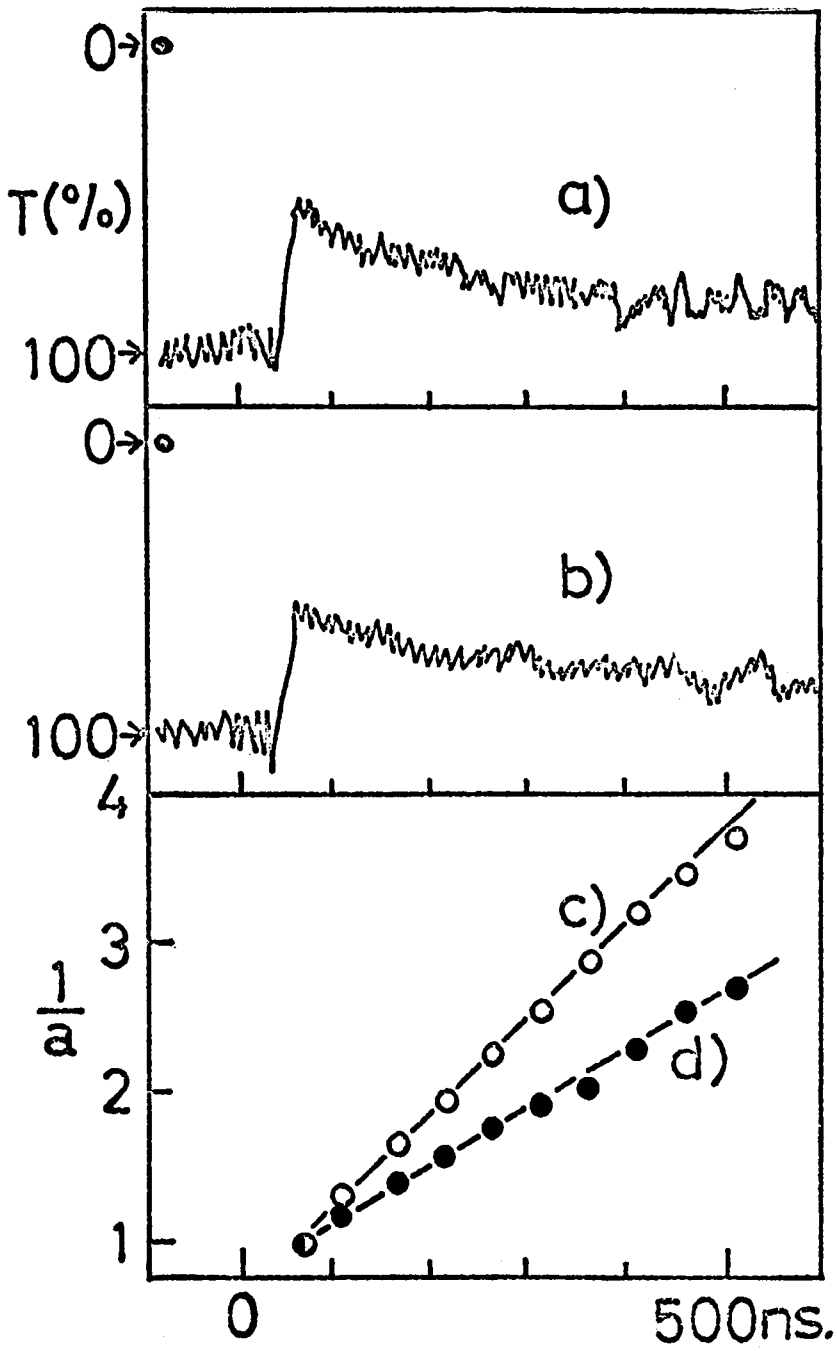


図1－12　吸収の減衰曲線

a）　ピレン－DMA－アセトニトリル系における719 nmのピレンアニオンラジカルの吸収

b）　アントラセン－DMA－アセトニトリル系における714 nmのアントラセンアニオンラジカルの吸収

c）　a）における吸光度の逆数と時間との関係

d）　b）における吸光度の逆数と時間との関係

アセトニトリル系における0.04[13]という値と比べると10倍程度異っている。この違いは、前にも指摘したように、生じたアニオンラジカルが速い減衰を示すためにμ秒フラッシュによる吸収スペクトルにおいては、量子収率が小さく見積られることによるものと考えられる。

I の値は、溶媒のεが減少するにつれて極端に減少する。しかし、εが6以上の溶媒では、明らかに解離したイオン種が存在している。exciplex のケイ光が観測される系においても解離したイオン種が存在していることを意味している。しかも、εが大きな溶媒において、この解離したイオン種の生成が大きな量子収率を持っていることは興味あることである。

この点は次章でとりあげて論じる。

第三節　イオン解離の機構

イオン解離の機構を明らかにするために、励起状態において考えられる次にあげる状態の自由エネルギーを計算した。すなわち、exciplexのケイ光状態の自由エネルギー，$\triangle F(HE)$，溶媒和されたイオンペアー状態の自由エネルギー，$\triangle F(A_s^- \cdots D_s^+)$，解離したイオンラジカルの状態の自由エネルギー，$\triangle F(A_s^- + D_s^+)$ をそれぞれ基底状態A＋Dを基準として計算した。$\triangle F(HE)$ は次の関係式によって求めた。

$$\triangle F(HE) = \triangle F(A^* + D) + \triangle F_c(\varepsilon) \qquad (1,10)$$

ここで、$\triangle F(A^* + D)$は、ピレンのケイ光状態の励起エネルギーであり3.346 eVである。そして、$\triangle F(\varepsilon)$ は誘電率εの溶媒中においてexciplexの生成にともなう自由エネルギー変化である。$\triangle F_c(\varepsilon)$ の評価は、次式によって行なわれた。

$$\triangle F_c(\varepsilon) = \triangle F_c(n\text{-ヘキサン}) - \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0.186\right)\frac{\mu_c^2}{a^3} \qquad (1,11)$$

(1,11)式における第一項は、n－ヘキサン溶媒中におけるexciplex生成にともなう自由エネルギーの変化である。その値は、exciplexのケイ光の量子収率に対する温度変化より求められ、約－0.066 eV[15]という値が得られている。そして、第二項は、誘電率εの溶媒とn－ヘキサン溶媒におけるexciplexの溶媒和の自由エネルギーの変化を補正する項である。第二項におけるaとμ_cは、それぞれOnsagerの反作用場理論における空洞の半径と、exciplexの双極子モーメントである。μ_c^2/a^3の値は、ケイ光シフトの溶媒効果の式

$$hc\tilde{\nu}_f \approx -\left(\frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)\frac{\mu_c^2}{a^3} \qquad (1,12)$$

より実験的に求められ、0.8 eV[16]の値が得られている。

(1，12)式において、 $\tilde{\nu}_f$ は、実測されるexciplexのケイ光の波数であり、nは溶媒の屈折率である。

$\triangle F(A_s^- \cdots D_s^+)$は、次式によって計算することができる。

$$\triangle F(A_s^- \cdots D_s^+) = (E^+ - E^-) - (e^2/\varepsilon R_0) + \triangle F_s \qquad (1,13)$$

(1，13)式の第一項は、アセトニトリル溶媒中におけるDMA分子の酸化電位とピレン分子の還元電位との差である。この値は、ポーラログラフによって測定されたデータを用いた。[17] 第二項は、A_s^- と D_s^+ が R_0 の距離だけ離れている場合のクーロンエネルギーである。R_0としては7Åを仮定した。第三項は、誘電率375のアセトニトリル溶媒中における溶媒和の自由エネルギーと、誘電率εの溶媒中におけるそれとの差である。そして、$\triangle F_s$はBornの溶媒和エネルギーの式(1，14)によって計算できる。

$$\triangle F_s = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{R_+} - \frac{1}{R_-}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{375}\right) \qquad (1,14)$$

ここで$R_+ \approx R_- \approx 35$Åと仮定して計算を行なった。

最後に$\triangle F(A_s^- + D_s^+)$の値は次式で求められる。

$$\triangle F(A_s^- + D_s^+) = \triangle F(A_s^- \cdots D_s^+) + e^2/\varepsilon R_0 \qquad (1,15)$$

計算された$\triangle F$の値は、表(1－1)にまとめてある。また実験的に求められたIと計算された$\triangle F$のεに対する関係は、図(1－13)に示しておいた。この図において、Iの値は、溶媒のεによって大巾に影響されていることがわかる。Iの値は、εが5から10の間では実験的誤差が大きいものと思われるが、明らかに解離したイオン種が存在していることは確かである。

encounter collision の際の電子移動によって解離したイオンラジカルが生成する前に、一種の$(A_s^- \cdots D_s^+)$イオンペアーの状態が中間体として考えられる。すなわち、次のようなスキームが考えられる。

$$A^* + D \rightleftarrows A^* \cdots D \rightleftarrows A_s^- \cdots D_s^+ \rightleftarrows A_s^- + D_s^+ \qquad (1,16)$$

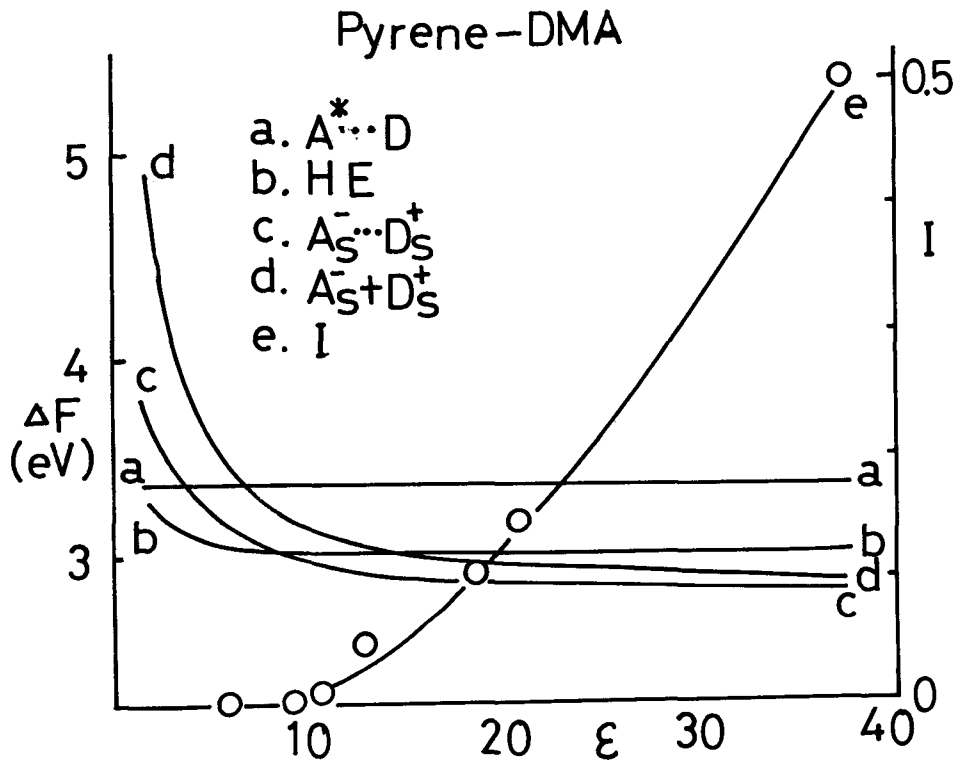


図１－１３　表１－１に与えられている△ＦとＩの値の溶媒誘電率εに対する変化

(a) △F (HE), (b) △F ($A_S^- \cdots D_S^+$), (C) △F ($A_S^- + D_S^+$), (d) △F ($A^* + D$), (e) I

ところが、$\varepsilon \approx 10$ くらいのところでは、$\triangle F(A_s^- + D_s^+)$ と $\triangle F(A_s^- \cdots D_s^+)$ との差は、常温における熱エネルギー kT よりずっと大きな値である。
従って、電子移動直後のイオンペアーの "non-relaxed" 状態から、溶媒和された状態への緩和過程あるいは基底状態への緩和過程と同時に、イオンラジカルの解離が生じる可能性が大きい。この他に、exciplex状態からのイオン解離ももちろん考えられないことはない。

イオンラジカルの解離の機構を実験的に証明するために、光電流の立ち上がりを詳細に検討した。主要な目的は、イオン解離がexciplexのケイ光状態から生じているかどうかの検討にある。もしexciplex のケイ光状態からこのイオン解離が生じているとするならば、光電流の立ち上がりは、ケイ光寿命に対応して後れてくるはずである。誘電率 ε の大きい溶媒においてはexciplexのケイ光寿命は、レーザーパルスの巾と比べて短く、立ち上がりが後れているかどうかを区別するのは困難である。 また、exciplexのケイ光寿命の長い ε の小さな溶媒においては、前にも指摘したように、ピレン溶媒系の二光子吸収による速い光電流の立ち上がりを示すイオン化の比率が大きくなり、解析における誤差が大きくなってくる。これらの困難を克服し得る溶媒としては、ピリジンがあり、ケイ光寿命も30 n 秒前後であり、二光子吸収の割合も10％程度と充分解析でき得る条件である。

観測されたピレン，アントラセン－DMA－ピリジン系の光電流の立ち上がり曲線が、図（1－14(a)）（1－15(a)）に示されている。図（1－14(b)）（1－15(b)）には、DMAの存在しない二成分系の光電流が示されているが三成分系の光電流と比べて小さく、三成分系における光電流の立ち上がりの議論においては無視できる量である。
図（1－14(c)），（1－15(c)）は、レーザーパルスを時間積分した函数である。すなわち、P（t′）を観測された励起光の形を与える函数であるとすれば、c）に与えてある曲線は、

$$\int_0^t P(t')\,dt' \qquad (1,17)$$

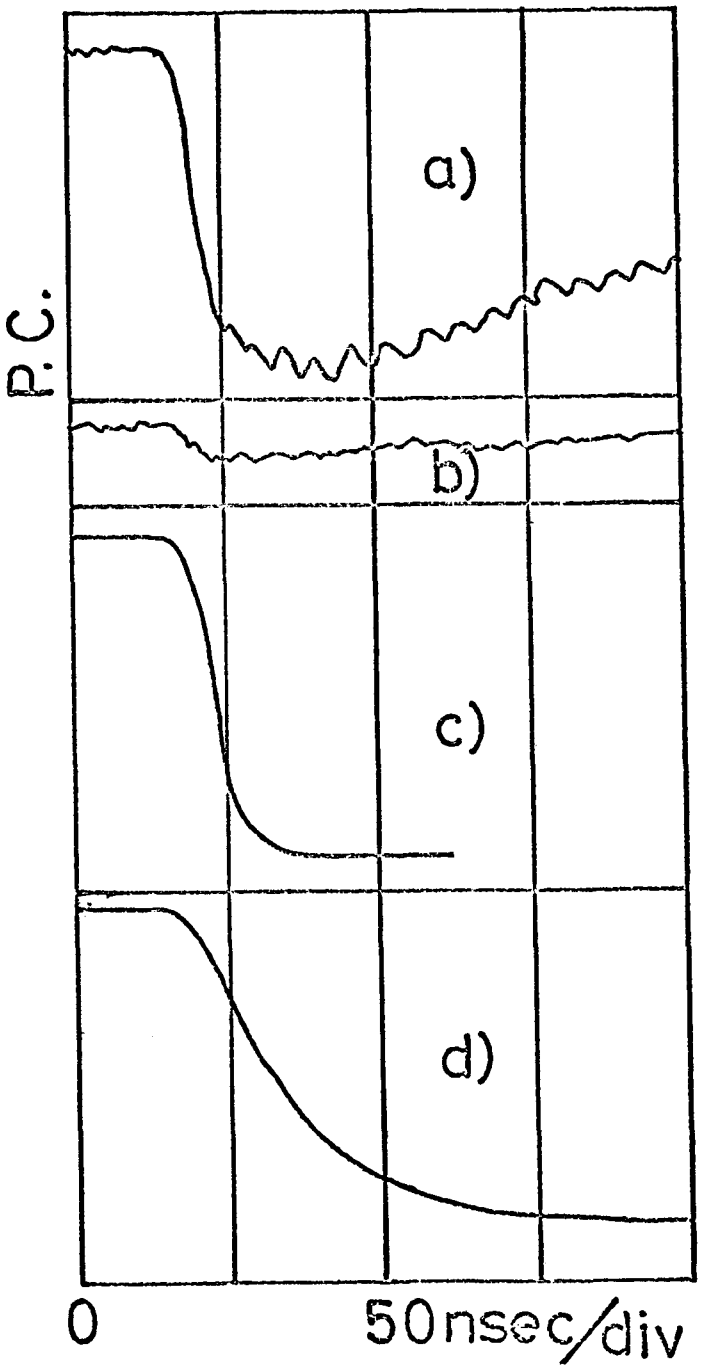


図１－14　ピレン－DMA－ピリジン系における光電流の立ち上がり曲線
a）観測された立ち上がり白線　b）ピレン－ピリジン系の光電流
c）レーザーパルスの積分曲線
d）exciplexのケイ光状態からイオン解離するとした場合の光電流の立ち上がり曲線

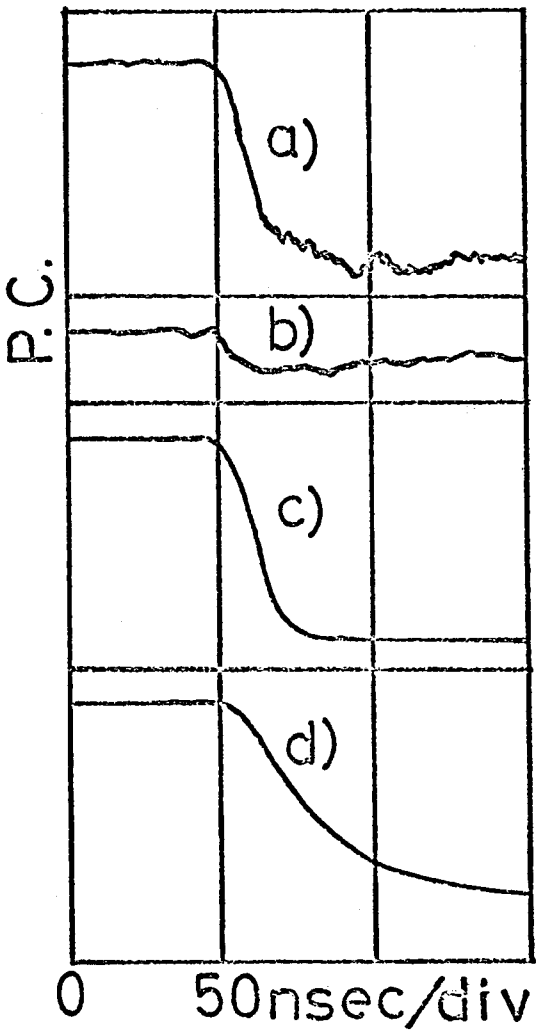


図１－１５　アントラセン－ＤＭＡ－ピリジン系における光電流の立ち上がり曲線

ａ）観測された立ち上がり曲線

ｂ）アントラセン－ピリジン系の光電流

ｃ）レーザーパルスの積分曲線

ｄ）exciplexのケイ光状態からイオン解離するとした場合の光電流の立ち上がり曲線

を図示したものである。また、図（1—14(d)），（1—15(d)）は、イオンラジカルが緩和したexciplexの状態から生じるとした場合における立ち上がり曲線を表わしており、次の式によって与えられる。

$$\int_0^t P(t')\left[1-\exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\}\right]dt' \qquad (1,18)$$

ここでτは、観測された光電流測定と同一溶液中におけるexciplexのケイ光寿命であり、ピレン—DMA系においては33n秒，アントラセン—DMA系では25n秒である。

観測された光電流が、アニオンラジカルとカチオンラジカルの解離した成分のみを観測しており、それらの再結合によって消滅していることは、図（1—16）に示されているアントラセン—DMA—ピリジン系によっても明白な事実である。

図（1—14，15）において見られるように、実測された光電流の立ち上がり曲線a）は、c）の曲線に比較的よく類似している。この事実は、イオン解離の過程が主に、緩和したexciplexの状態の前段階である。"non-relaxed"状態から生じていることを意味している。しかし、もっと詳細にa）の曲線を検討するならば、速い立ち上がりの成分につけ加えて、少しではあるが、d）の曲線に似ているところの遅い立ちあがりを示す成分がある。つまり、幾分かはexciplexの緩和した状態からもイオン解離が起っていることが考えられる。

最近、Goldschmidtらは、励起芳香族炭化水素とアミンとの系におけるintersystem crossingの主要な過程は、電子移動反応後に生じる振動緩和あるいは溶媒の配向による緩和の速い過程と同時に起こることを明らかにした。[18] また、基底状態において安定なEDA錯体を形成している系においても、その励起Frank-Condon状態からの緩和過程で励起一重項状態と励起三重項状態が同時に生じていることが、実験的に証明されている。[19]

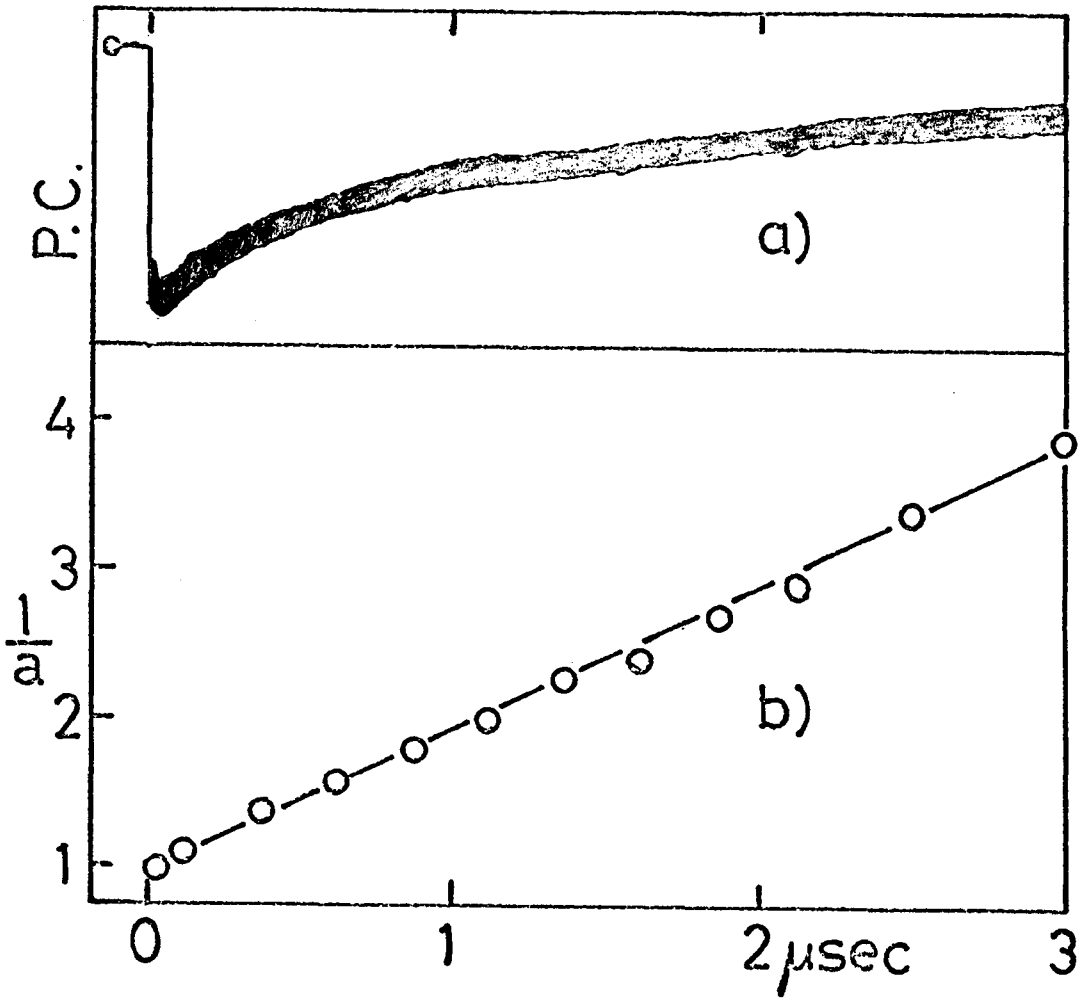


図１－16　　アントラセン－ＤＭＡ－ピリジン系の光電流 減衰曲線(a)と、光電流の逆数と時間ｔとの関係(b)

ピレン－ＤＭＡ系における intersystem crossing の過程においても、最低励起一重項 exciplex の生成と同時にピレンの励起三重項が生成する過程がある。[20]

すでに述べたように、溶媒の誘電率 ε がそれほど大きくなく、exciplex のケイ光がかなり強く観測される溶媒においてさえ解離したイオン種は確認されている。　これらの事実は、本章第一節で述べた励起状態における電子移動反応の機構に対する二つの説明において、溶媒の極性の変化に従って exciplex の構造が変化するという仮定よりも exciplex 形成と平行してイオンラジカル生成の過程も起こるという仮定の方がより適当ではないかと考えられる。少くとも溶媒の誘電率 ε が３程度以上においては exciplex の構造変化は少なく、イオンペアー的構造をしているのではないかと考えられ、観測された exciplex のケイ光の寿命と量子収量の溶媒効果の説明においては、この構造変化の役割は小さな役割しかしめていないように思われる。ε がそれ以下における構造変化については、現在のところ積極的に否定または肯定する実験事実は得られていない。解離したイオン種は、*n* －ヘキサン トルエン中においては観測されていない。　図（１－１３）において知られるように、エネルギー的にも解離したイオン種の生成は困難である。そればかりではなく、溶媒和したイオンペアー $A_s^- \cdots D_s^+$ についても、*n* －ヘキサン，トルエン中では困難であると考えられる。しかしながら、実験的事実によれば、exciplex のケイ光寿命は、溶媒が、*n* －ヘキサンとトルエンにおいてほとんど変化がないにもかかわらず、ケイ光の量子収率については大巾に減少している。[3]　もし、図（１－１３）における自由エネルギーの関係が正しいとするならば次のように説明せざるを得ない。（a）トルエン分子においては、溶媒和されたイオンペアーとトルエン分子の π 電子系とが何らかの相互作用をして、$\Delta F(A_s^- \cdots D_s^+)$ の値は、図（１－９）に示されたものよりもっと低くなることが考えられる。それによって、exciplex の量子収率がトルエンにおいては小さくなっている。これは、溶媒分子によってひきおこさ

れた一種の構造変化とも言える。（b）exciplex形成反応の途中で、トルエン分子のπ電子系と励起分子との相互作用によって失活過程が増大する。

$$A^* + D \rightleftarrows A^* \cdots D \begin{cases} \longrightarrow (A^- \cdots D^+)^* \\ \xrightarrow{\text{solvent}} A + D,\ {}^3A^* + D \end{cases} \qquad (1,19)$$

以上の実験事実を総合して考えると、励起電荷移動錯体系における初期過程は次のように書くことができる。

$$\begin{array}{l} {}^1A^* + D \rightleftarrows {}^1A^* \cdots D \rightleftarrows {}^1(A^- \cdots D^+) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \qquad \longrightarrow {}^3A^* + D \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \longrightarrow {}^2A^-_s + {}^2D^+_s \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad {}^1(A^- \cdot D^+)^* \nearrow \end{array} \qquad (1,20)$$

ここで ${}^1(A^- \cdots D^+)$ は、電子移動直後における"non-relaxed"状態であり、${}^1(A^- \cdot D^+)^*$ はexciplexのケイ光状態である。

前節において、解離したイオンラジカル生成の量子収率について述べたがここでは基底状態において弱い相互作用をしている電荷移動錯体系におけるイオン解離の量子収率と対応させて再び取りあげてみたい。テトラシアノベンゼン（TCNB）－ベンゼン錯体の励起一重項状態におけるイオン解離については、増原らによって研究されている。[9] それによれば、解離したイオン種の量子収率は、アセトニトリル溶媒中で0.1，アセトンにおいては0.035，ジクロルエタンでは0.001である。表（1－1）に示されているピレン－DMA系の量子収率Iと比較すると、溶媒の極性による量子収率の減少の割合はほゞ一致しているにもかかわらず、絶対量は、ピレン－DMA系の方が約5倍大きな値となっている。この解離したイオンラジカルの量子収率の大きな差は、基底状態において相互作用している系と、そうでない系におけるイオン解離の違いを考える上で興味ある事実である。

基底状態において相互作用している電荷移動錯体系におけるイオン解離反応

の開始は、互いの分子が相互に結合した状態であるが、励起状態における電荷移動錯体系におけるそれは、まったく互いに分離した状態から始まって、相互にencounter collisionすることによって電子移動反応が起こる。量子収率における5倍もの違いは、励起状態における電荷移動錯体系において比較的広範囲における電子移動反応が存在しており、ただちに解離するところの弱く結合したイオンペアーが生成することを示唆していると考えられる。

第二章　N－ビニルカルバゾール，N－エチルカルバゾールの電子移動反応

〔要　旨〕

N－ビニルカルバゾール（ＶＣＺ）は、励起状態で電子受容体とのencounter collisionによって、アセトニトリルのような極性溶媒中、ならびにＴＨＦ溶媒においても解離したＶＣＺカチオンラジカルと電子受容体のアニオンラジカルが生じることをはじめて直接的に明らかにした。なお、この解離したイオンは、ほとんど再結合することによって消滅している。また、ＶＣＺとＮ－エチルカルバゾール（ＥＣＺ）は、我々の研究においては同じ挙動を示していることから、再結合を免れた少量のＶＣＺカチオンラジカルが、重合反応にあずかっていると思われる。

電子受容体の存在しない二成分系においては、二光子吸収によってのみＶＣＺカチオンラジカルの生成が観測された。またｎ－ヘキサンのような誘電率の小さな溶媒においては、ＶＣＺ、ＥＣＺの励起一重項状態の吸収が観測された。

この章に関連した投稿論文は、文献３２．３３である。

第一節　Nービニルカルバゾールのカチオン重合

Nービニルカルバゾール（ＶＣＺ）は、電子受容体と基底状態においてComplex をつくり、それが解離することによって生じるブルスター型のカチオンラジカルが、ＶＣＺの重合に際して重要な役割を果していることが、H. Scott らによって報告されている。[21] それによると、下記のようなスキームが提出されている。

$$M(\text{onomer}) + O(\text{xidant}) \rightleftharpoons M \cdot O \ (\text{CT complex}) \rightleftharpoons M^{\cdot +} + O^{\cdot -}$$

$$M^{\cdot +} + nM \rightarrow M_{n+1}^{\cdot +} \qquad (2.1)$$

これらの結果は熱重合であるが、非常に多種多様な電子受容体を用いた研究がなされている。[22]

熱的にはほとんど重合しないが、光照射によって電荷移動機構によると思われる重合が進行する例は、L・P・Ellinger によって報告されている。[23] これは、ＶＣＺ－CCl_4 の系においてであるが、少くとも基底状態において吸収の変化が認められないことからexcipiex型の相互作用による機構が考えられている。その後、ケイ光の量子収率の測定が、ＶＣＺ－CBr_4－ベンゼン系で行なわれ、ＶＣＺ 1×10^{-4}M, CBr_4 1×10^{-2}Mの条件では、ＶＣＺのケイ光（Vmax:350,365mμ）は、ほぼ完全に消光されることが明らかにされた。[24] つまり、このことによって、ＶＣＺの励起一重項とCBr_4とが相互作用をしていると考えられる。ＶＣＺとニトロベンゼンは、基底状態において弱い電荷移動錯体を作っている系であるが、これの光励起によっても明らかにカチオン重合が開始されている。[25] 基底状態における電荷移動吸収帯（ＣＴ Band）のみを励起した重合は、ＶＣＺ－Ｐ－キノイド類の系で行なわれている。[26] 金属錯体を光増感剤とする電荷移動重合の研究も、田附らによって系統的に行なわれている。[27]

これらの多数の研究において、ＶＣＺは、主にカチオンラジカルを通じて重合を開始することが述べられ、カチオン生成の主たる証明は、カチオン重合禁止剤であるアンモニア等の添加によって行なわれている。μ秒フラッシュフォトリシスによってC.VZ－Ｐ－クロラニル系につき、アセトン、メタノール、アセトニトリル、ＴＨＦ、ベンゼンの各種溶媒中で、Ｐ－クロラニルの吸収帯を、また、電子供与性の溶媒中では、Ｐ－クロラニルと溶媒とのＣＴ吸収帯を光励起すると、極性の大きな溶媒中ではイオンの生成がみられている。[28]

ＶＣＺカチオンラジカルの減衰は、かなり速い過程でもあり、ここではVCZ^{+}の明確な吸収スペクトルは得られてはいない。また、Ｐ－クロラニル－溶媒のＣＴ吸収帯の光励起の場合、励起種が多種に及んでいると思われる。この章では、光励起の結果生じると考えられるＶＣＺカチオンラジカルの生成を、ｎ秒フラッシュフォトリシスで、吸収スペクトル、光電導を測定することにより調べ、生成消滅の機構と重合反応の初期過程について考察した。我々は系を簡単にするために、電子受容体としては、励起光（３４７ｎｍ）を吸収しないところのテトラシアノベンゼン（ＴＣＮＢ）、及びテトラシアノエチレン（ＴＣＮＥ）を用いた。またＶＣＺ－アセトニトリル等の電子受容体の存在しない系においても光重合が観測されている。[29] ことも考慮してＶＣＺ－溶媒系についても合わせて実験をした。また、比較のため、重合反応をしないが電子構造がＶＣＺと類似していると考えられるＥＣＺの系についても同様の実験を行なった。

第二節　電子受容体存在下でのN－ビニルカルバゾール，N－エチルカルバゾールカチオンの生成消滅機構

§1. 実　験

光電流及び吸収スペクトルの測定は、第一章と同じ方法で測定した。光電流に対する光強度依存性の実験は、第一章での方法より広範囲に光強度を変化させ、しかも、より一層精度の良い結果を得るために改良し、図（2－1）に示されているような方法によった。すなわち、適当なフィルターにより光強度を変化させた光を、beam splitter でその一部を取り出し、ピレンのシクロヘキサン溶液に照射し、ピレンのケイ光をモノクロメーターで分光して、フォトマルを通じてシンクロスコープで光強度をチェックするという方法を用いた。直接レーザーパルスをフォトマルで観測せずに、ピレンのケイ光強度によって観測するという方法を用いたのは、信号の時間スケールを長くして、読み取り誤差を少なくするためと、レーザービームとモノクロまたはフォトマルとの微少なずれによる誤差を少なくするためである。ＶＣＺ ＥＣＺの濃度は特にことわらない限り共に 10^{-3} M／ℓとした。その濃度においては、ＶＣＺ．ＥＣＺ共に1㎝の角セルにおいてoptical density（O．D）は約1.0である。また電子受容体の濃度は、約 10^{-2}M／ℓ とした。すべてのサンプルは、低温凍結－排気－昇温融解を繰り返すことによって完全に脱気したものを測定した。

ＶＣＺ．ＥＣＺは田附氏の精製された試料をそのまま使用した。ＴＣＮＢはエタノールで再結晶を繰り返し、精製したものを使用した。ＴＣＮＥはモノクロベンゼンで再結晶を数回行ない、真空中で数回昇華精製した。溶媒の精製は、第一章と同じ方法によった。

測定はすべて室温でなされた。

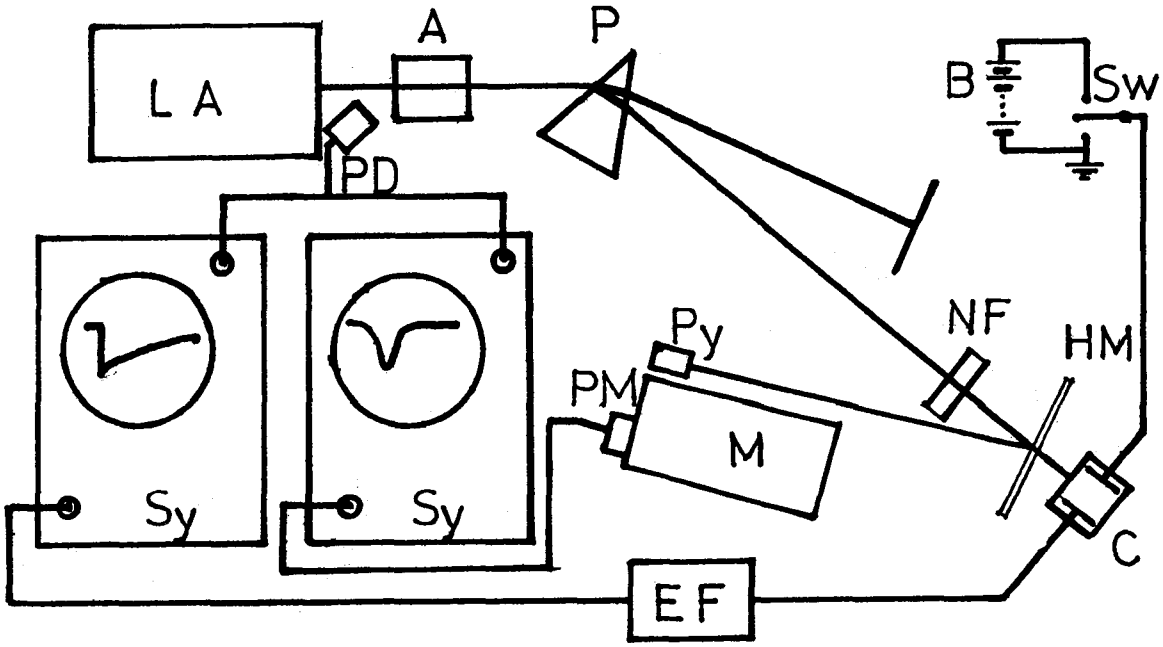


図２－１　　光電流の光強度依存性実験の概略図

§2　結果及び議論

ＶＣＺ，ＴＣＮＢの濃度が大きい場合には、基底状態において、５７０nm付近に電荷移動吸収帯が生じる。これは、ＥＣＺ，ＴＣＮＥ等においても同様の結果が得られている。しかしながら、現在の場合、ＶＣＺ，ＴＣＮＢ等の濃度は比較的小さく、基底状態における電荷移動相互作用は無視できる。実際にＶＣＺのケイ光寿命に対するＴＣＮＢ．ＴＣＮＥ濃度効果を検討した。表（２－１）は、ＶＣＺ－ＴＣＮＢ系、表（２－２）は、ＶＣＺ－ＴＣＮＥ系におけるＶ（Ｚのケイ光寿命の電子受容体の濃度による変化を示してある。

消光の速度論的取り扱いより求めた式[30]

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \gamma \tau_0 k [A]} \qquad (2.2)$$

より、反応速度を求めた。ここでτ_0は消光物質の濃度が０の時のＶＣＺケイ光の寿命、τは消光物質の濃度が〔Ａ〕の時の寿命で、γは消光過程がencounter collisionにおいて実際に起こる確率を表わしている。但しここでは$\gamma = 1$としている。その結果は、ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトントリル系で約$1.5 \times 10^{10}\ M^{-1}\ sec^{-1}$，ＶＣＺ－ＴＣＮＥ－アセトニトリル系で$1.3 \times 10^{10}\ M^{-1} sec^{-1}$とほぼ拡散律速によると考えられる反応定数が得られた。ケイ光の量子収率の測定でも同様の結果が得られている。これらの結果は、ＶＣＺが$10^{-3} M/\ell$程度の濃度において、ケイ光の消光は、基底状態における電荷移動錯体の形成によるものではなく、励起状態における動的消光が支配的であることを示している。

TCNB(M/1)	τ_F(nsec)
0	16.0
1×10^{-3}	13.2
4×10^{-3}	7.8
7×10^{-3}	5.8
1×10^{-2}	4.9

表2－1　VCZ－TCNB－アセトニトリル系における

VCZのケイ光寿命

TCNE(M/1)	τ_F(nsec)
0	16.4
1×10^{-3}	15.0
5×10^{-3}	7.2
1×10^{-2}	5.4

表2－2　VCZ－TCNE－アセトニトリル系における

VCZのケイ光寿命

ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系の光電流の時間変化と、光電流の逆数と時間との関係が図（２－２(a)(b)）に示されている。同様に、ＥＣＺ－ＴＣＮＥ－塩化メチレン系の場合が図（２－３(a)(b)）に示されている。これらの結果は、３４７ nm の光励起によって生じる励起ＶＣＺ分子とＴＣＮＢ分子の encounter collision によってイオンラジカルが生じ、そしてアニオンとカチオンの二分子再結合反応によって消滅していることを示している。アニオンと、解離し、溶媒和されたＶＣＺカチオンラジカルの生成は、レーザーパルスの間に生じている。この速い生成は、上記の機構によるイオンラジカルの生成を示している。

吸収スペクトルの測定からもイオンラジカルの生成が確認されている。ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系の吸収スペクトルが、図（２－４）に示されている。これによれは、５４０～６８０ｎｍ付近に、速い減衰を示す成分がある。これは第四節で詳しく取り上げるが、ＶＣＺの $s_n \leftarrow S_1$ 吸収のスペクトルである。その速い減衰の成分を除いて考えると、４６０ｎｍ，６２０ｎｍ，７１０ｎｍ，７８０ｎｍに吸収極大を有する吸収スペクトルが得られた。４６０ｎｍにおける吸収は、ＴＣＮＢアニオンラジカルの吸収である。それ以外の４８０～８４０ｎｍにおける吸収は、志田らの求めたラジオリシスによるＶＣＺカチオンラジカルの吸収スペクトル[31]と極めて良い一致がみられることより、ＶＣＺカチオンラジカルと帰属される。ＶＣＺカチオンラジカルの減衰曲線及びその解析は、図（２－５）に示されており、明らかに二分子反応の減衰である。同様に、ＴＣＮＢアニオンラジカルの減衰の様子が、図（２－６）に与えてある。すなわち、励起ＶＣＺとＴＣＮＢとの相互作用によって生じたＶＣＺカチオンラジカル及びＴＣＮＢアニオンラジカルは、接触イオン対の形で存在しているのではなく、解離し、溶媒和されており、それらの再結合によって消滅していると考えられる。また、同様の系をＴＨＦを溶媒として測定すると、イオンラジカルの生成量は、アセトニトリル溶媒の時に比べてかなり減少しているが、明らかにＶＣＺカチオ

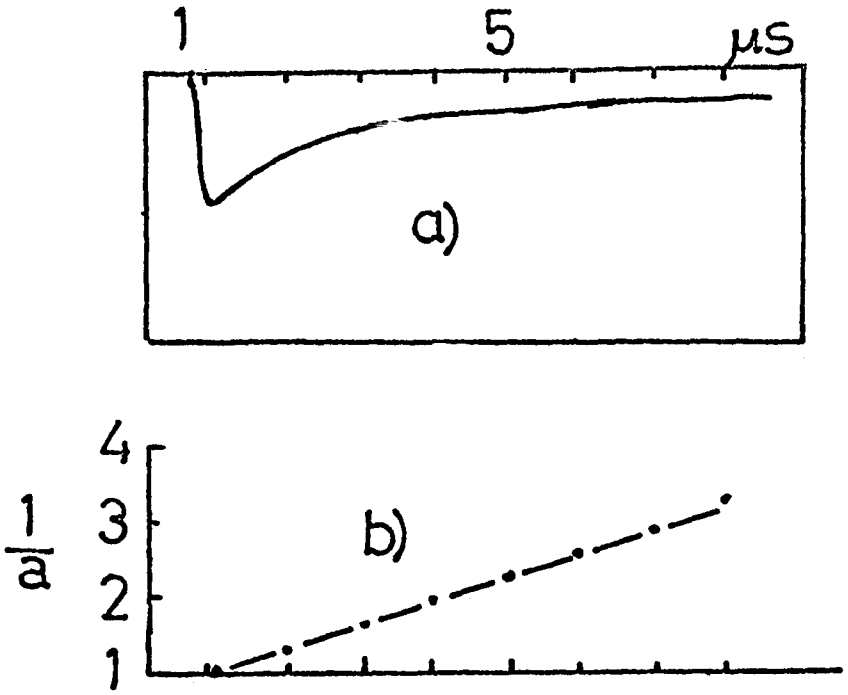


図２－２　　a）ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系における光電流の減衰曲線

b）光電流の逆数と時間との関係

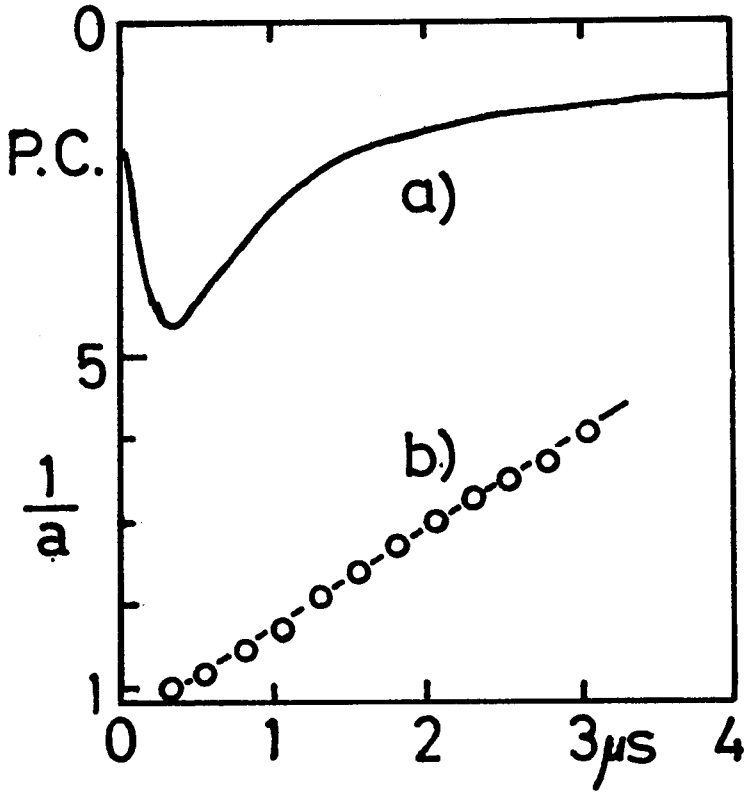


図２－３　ＥＣＺ－ＴＣＮＥ－塩化メチレン系の光電流の減衰曲線

ａ）　実測された減衰曲線

ｂ）　光電流の逆数と時間との関係

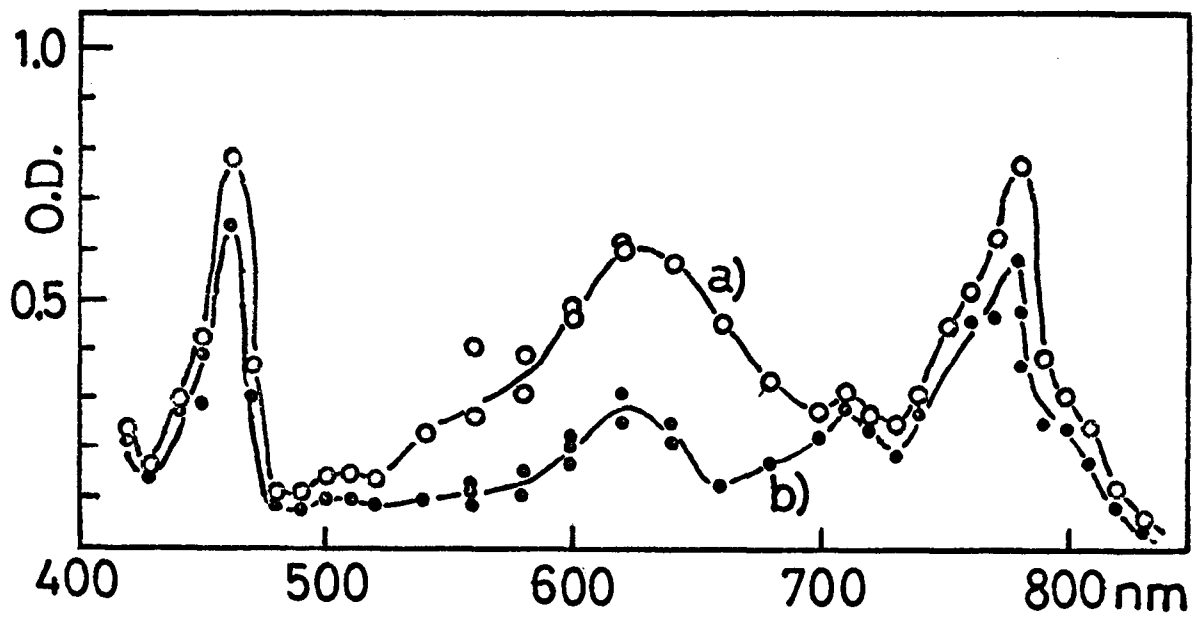


図２－４　　ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系の吸収スペクトル

ａ）励起直後

ｂ）励起後２００ｎ秒

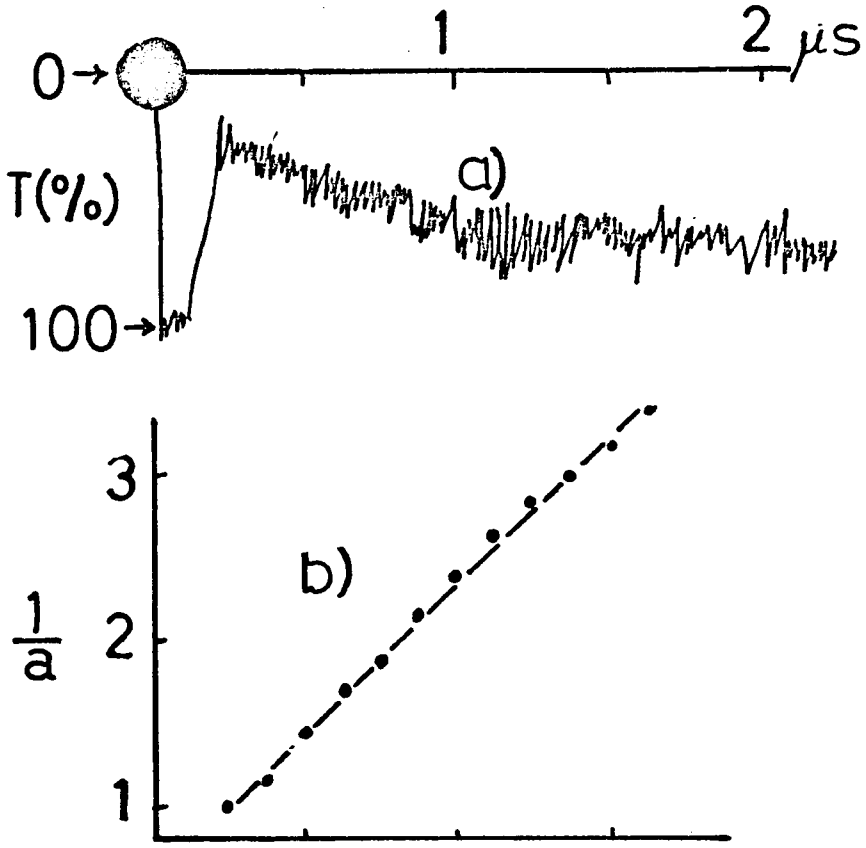


図２－５　　a）図２－４と同じ系における７８０ｎｍでの吸収の減衰曲線

b）吸光度の逆数と時間との関係

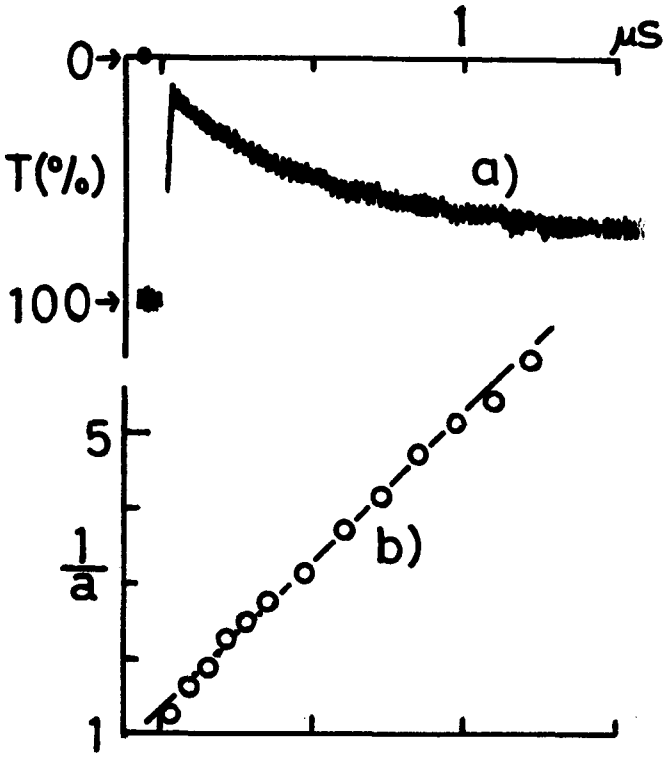


図２－６　図２－５と同じ系で４６０ｎｍにおける結果

ンラジカル、ＴＣＮＢアニオンラジカルの吸収がみられる（図２－７）。ＶＣＺカチオンラジカルの減衰は、図（２－８）にみられるように、二分子反応の減衰をしている。この事実より、比較的誘電率εの小さな溶媒においてさえ、ＶＣＺカチオンラジカルは解離し、溶媒和されている状態が最も主要な形態であると結論できる。同様の結論をPy－ＤＭＡ系において我々は得ている。[27]

ＶＣＺ－ＴＣＮＢ系においてexciplexに相当するケイ光は観測されていない。また、Py－ＤＭＡ系においてみられるような無極性溶媒中におけるexciplexの吸収に相当するアニオンまたは、カチオンラジカルの吸収が得られていないことから、いわゆるexciplexはこれらの系においては存在しないと考えられる。以上述べたことに関する限りは、ＥＣＺの場合も同様のことが結論される。

ＶＣＺカチオンラジカルの吸収スペクトルと、ＥＣＺカチオンラジカルのそれ図（２－１２）とはほとんど同じである。従って、スペクトルの形は、カルバゾールの部分の電子構造によって主に決っているものと思われ、スペクトルの上からＶＣＺカチオンラジカルと重合した状態におけるカチオンラジカルとは区別することはできない。すなわち、スペクトルの上からでは、ポリマーかモノマーであるかについて、現在のところ我々は言及できない。しかし、光電流においては、モノマーとポリマーとでは明らかにイオンのモビリティーが異るものと思われる。すなわち、重合するならば、同濃度のイオンが存在していたとしても、観測される光電流の値は減少することが予想される。ところが、図（２－２）に示されているように、少くとも光電流が１／４程度減少する間については、光電流値の逆数と時間tとの関係が良い直線関係を示している。つまり、その領域では重合反応は殆ど起こっていなくて、もし反応が進行するとすれば、再結合を免がれた一部のイオンラジカルが反応に関与しているものと結論できる。もちろんこの結論は、そのままＶＣＺの高濃度の条件の下での重合初期過程と直接関連付ける事には問題が

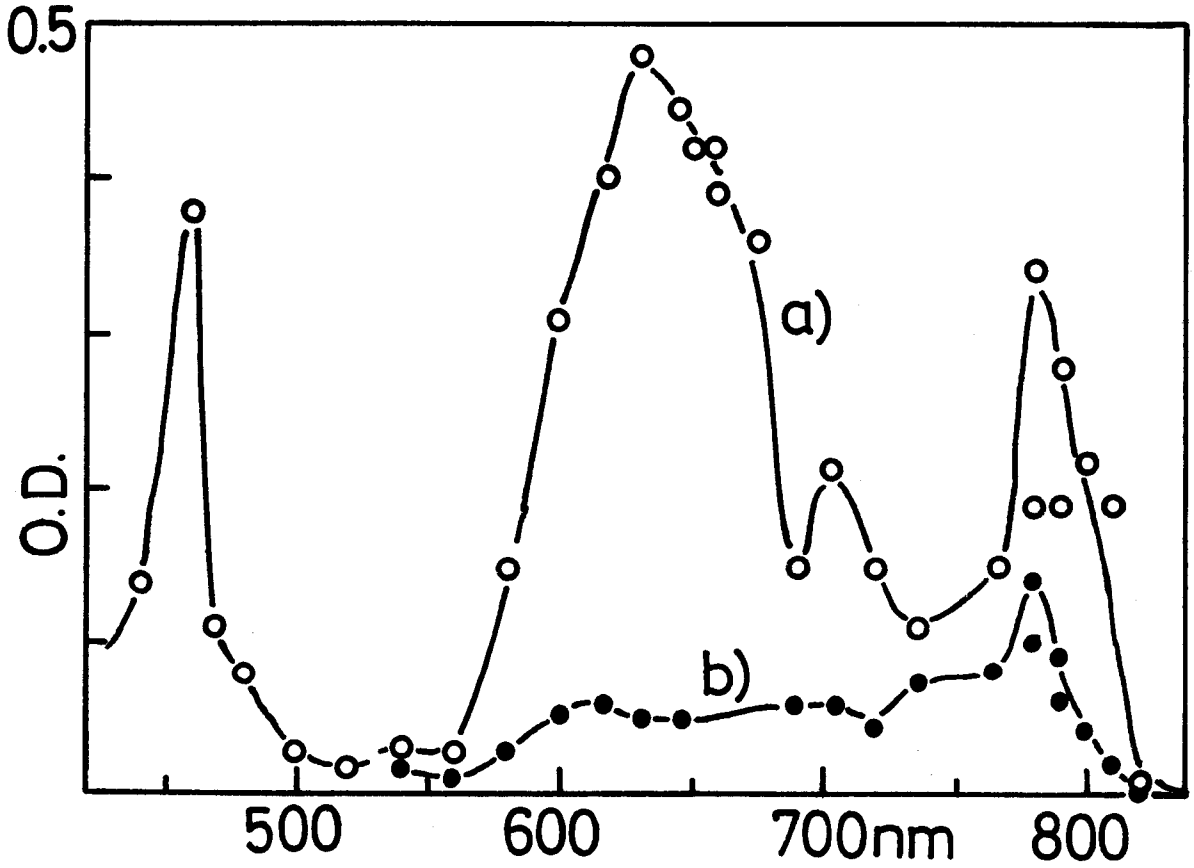


図２－７　　ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－ＴＨＦ系の吸収スペクトル
ａ）励起直後
ｂ）励起後５００ｎ秒後

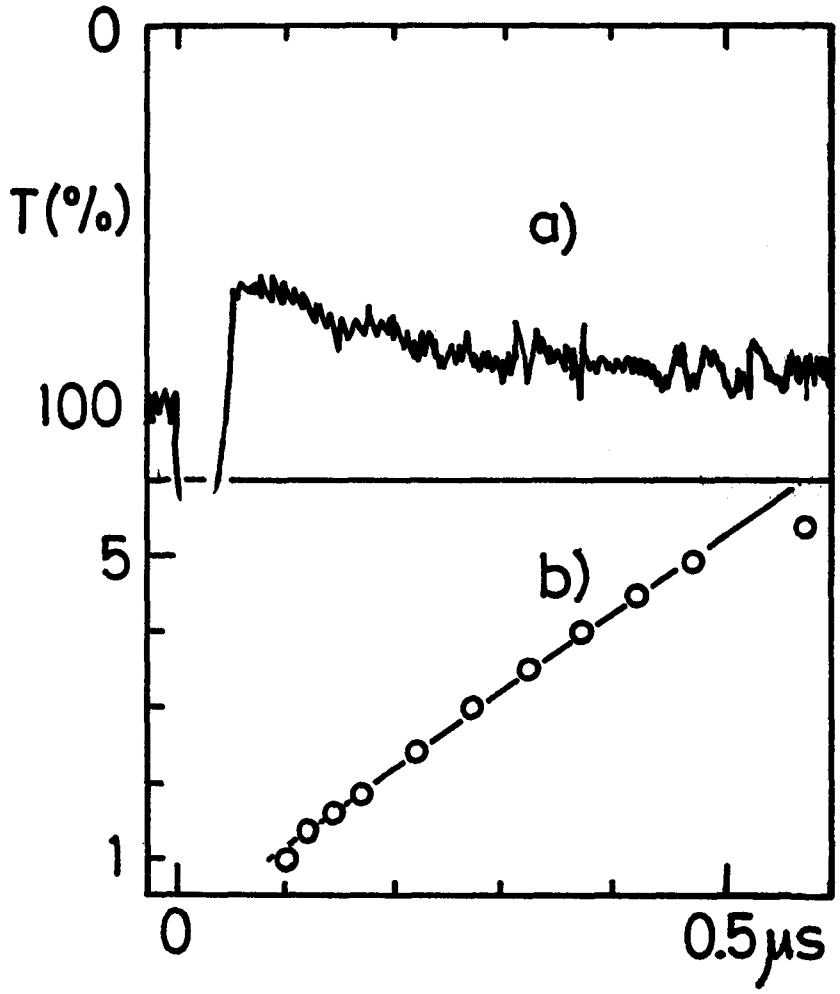


図２－８　　a）図２－７と同様の系における７６５ nmでの吸収の減衰

b）吸光度の逆数と時間との関係

残ると考えている。

我々の測定条件においては、励起光強度はかなり強く、二光子吸収によるイオン化も生じ得る。この問題を検討するために、光電流の光強度依存性の実験的証明を行なった。得られた結果は、図（２－９）に示されている。ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系の場合では、イオンは明らかに一光子吸収によって生じている。従って、励起ＶＣＺとＴＣＮＢとの相互作用によって解離したＶＣＺカチオンラジカルとＴＣＮＢアニオンラジカルが生成することは、疑いない事実である。このようにして、電子受容体との衝突によるＶＣＺカチオンラジカルの生成が、はじめて、直接的に、明白に証明されたわけである。

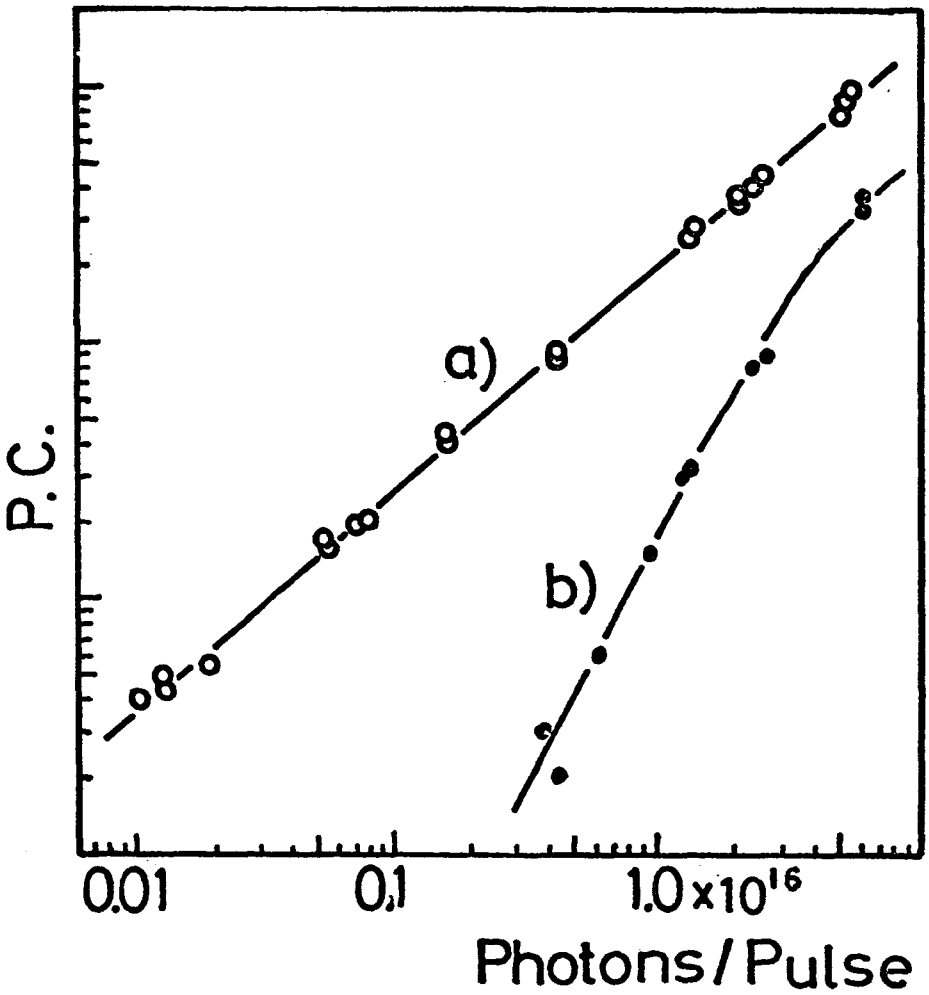


図2－9　　光電流の尖頭値の光強度依存性

a）ＶＣＺ－ＴＣＮＢ－アセトニトリル系

b）ＶＣＺ－アセトニトリル系

第三節　Ｎ－ビニルカルバゾール，Ｎ－エチルカルバゾールの有機溶媒中におけるカチオン生成

ＶＣＺ、ＥＣＺ一溶媒系の光電流は、図（２－２）に与えられている三成分系の場合とまったく同様の結果が得られている。この光電流は、ＶＣＺ，ＥＣＺカチオンラジカルと溶媒和された電子によって生じているものと考れられる。さらに、図（２－９）に示されているＶＣＺ－アセトニトリル系における光強度依存性の結果より、このイオンは、二光子吸収によって生じていると結論できる。

三成分系の場合には、光強度の対数と光電流の対数との関係が、光強度の強い所でも直線関係を示しているにもかかわらず、二成分系においては直線が曲がり、飽和の傾向を示しているが、この場合、何によるものかは不明である。アセトニトリル溶液において、ＶＣＺカチオンラジカルが、二光子吸収によってのみ生じるということは、特別な相互作用が無い限り、他の誘電率εの小さい溶媒においても同様に二光子吸収によってのみＶＣＺカチオンラジカルが生じることを意味すると考えられる。すなわち、ＶＣＺ－アセトニトリルあるいは、ＶＣＺ－ＴＨＦ系における光照射による重合反応は、二光子吸収によるものか、微量の不純物によって生じるものか、または、ＶＣＺカチオンラジカルを通じない重合反応ではないかと思われる。ところが、励起光強度が、レーザー光のように強くない一般の重合反応実験が行なわれている条件においては、励起三重項状態の光吸収という二光子過程を考えなければならない。しかし、第四節で述べられるように、$T_n \leftarrow T_1$ 吸収は、ほとんど観測されていない。そのために、この二光子吸収によるイオン化についてはほとんどあり得ないのではないかと考えられる。

二光子吸収によってではあるが、明らかにＶＣＺカチオンラジカル、ＥＣＺカチオンラジカルが生じていることは、図（２－１０）、（２－１２）に示されている。なお、得られたＶＣＺカチオンラジカルは、解離した状態で・

あることは、図（２－１１）によって明らかである。

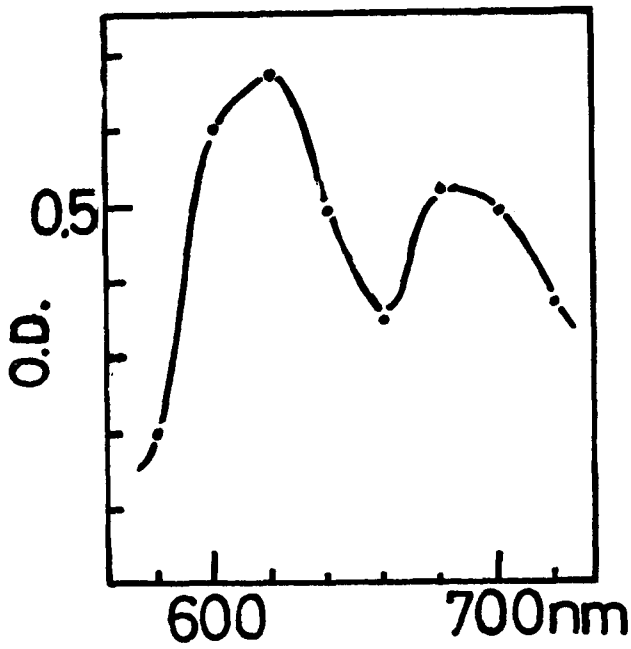


図２－１０　ＶＣＺ－アセトニトリル系における励起直後の吸収スペクトル

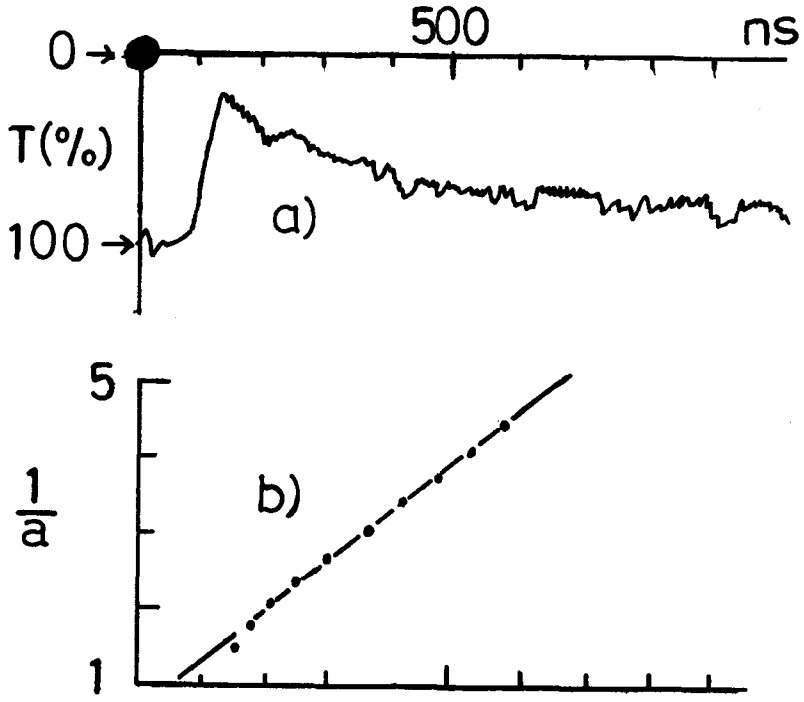


図２－１１　　ａ）図２－１０と同じ系における７２０ｎｍでの吸収の減衰

ｂ）吸光度の逆数と時間との関係

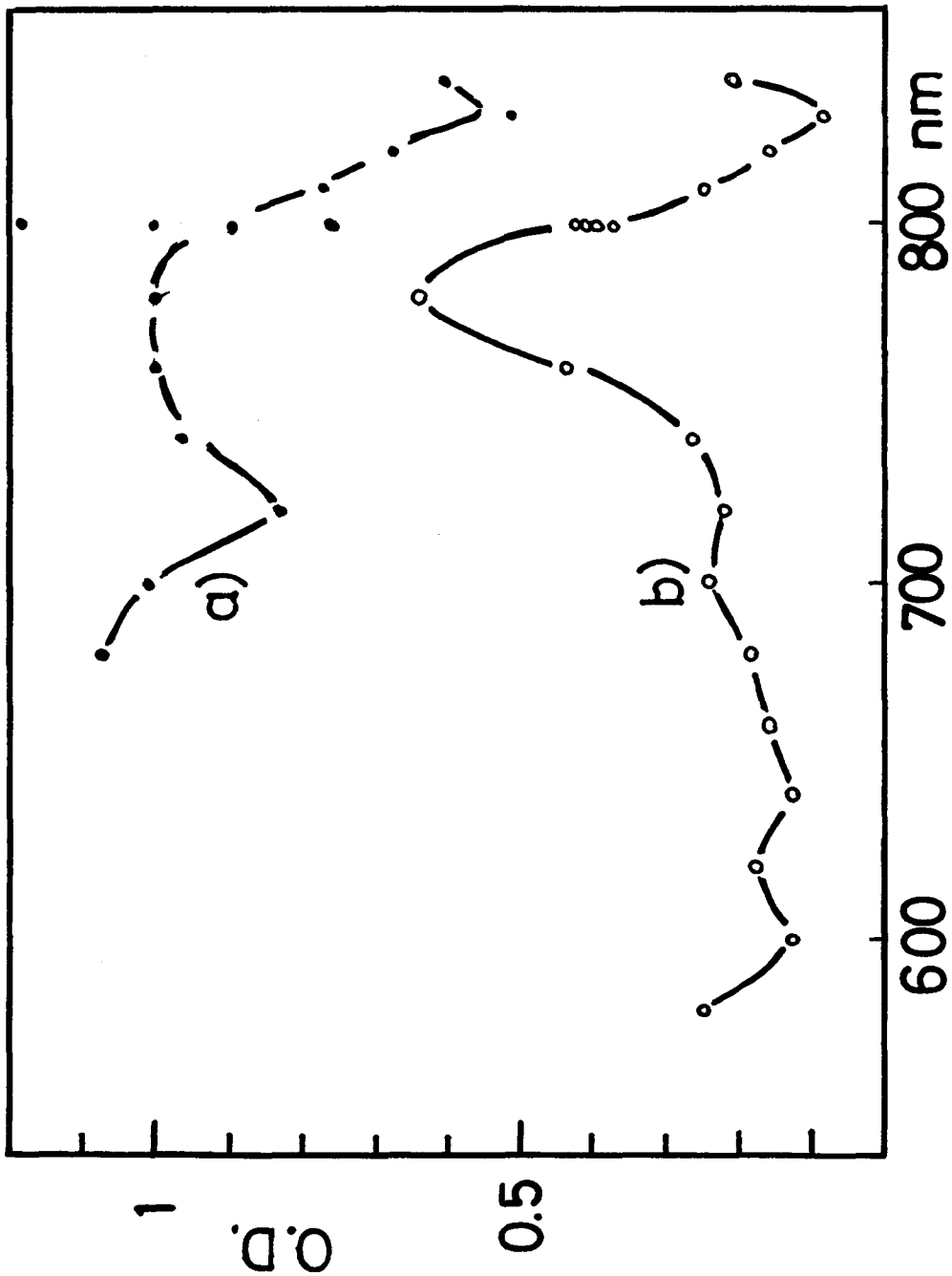


図２－１２　　ＥＣＺ－メタノール系における吸収スペクトル
ａ）励起直後
ｂ）励起後１００ｎ秒

第四節　N－ビニルカルバゾール，N－エチルカルバゾールの励起一重項状態の吸収スペクトル

第二節で540～680nm 付近に速い減衰を示す吸収があることを述べたが、ここでその吸収を詳しく取り上げる。その吸収を一層明確にするために、VCZ，ECZカチオンラジカルが生成しにくいと考えられるn－ヘキサンを溶媒として、測定を行なった。VCZ－n－ヘキサン系及び、ECZ－n－ヘキサン系についての吸収スペクトルが、図（2－13）、図（2－14）に示してある。また、吸収極大付近620nmにおける吸収の立ち上がりと減衰曲線、及び370nmにおけるVCZのケイ光強度の立ち上がりと減衰曲線が、図（2－15）に示されている。これらの結果は、吸収の減衰とケイ光の減衰が良く一致していることを示している。このことより、この吸収は、VCZの励起一重項の吸収スペクトルであると結論できる。図（2－13）にみられるように、このVCZの励起一重項状態の吸収スペクトルは、VCZカチオンラジカルの吸収スペクトルと比較的よく一致している。

簡単なMO理論の考え方によれば、カチオンラジカルと励起一重項の吸収スペクトルが、比較的良く一致していることは、非常にあらい近似で理解され得る。これらの結果は、励起分子の電子構造の問題に関する今後の理論的研究に対して有用なデータを提供するものと考えられる。

また、厳密には言えないが、速い減衰の成分と共に、寿命のかなり長いと思われる吸収成分も存在していることが確認される。吸収極大の位置等については不明である。これは、励起三重項の吸収か、VCZ，ECZカチオンラジカルの吸収か、どちらかであると思われる。

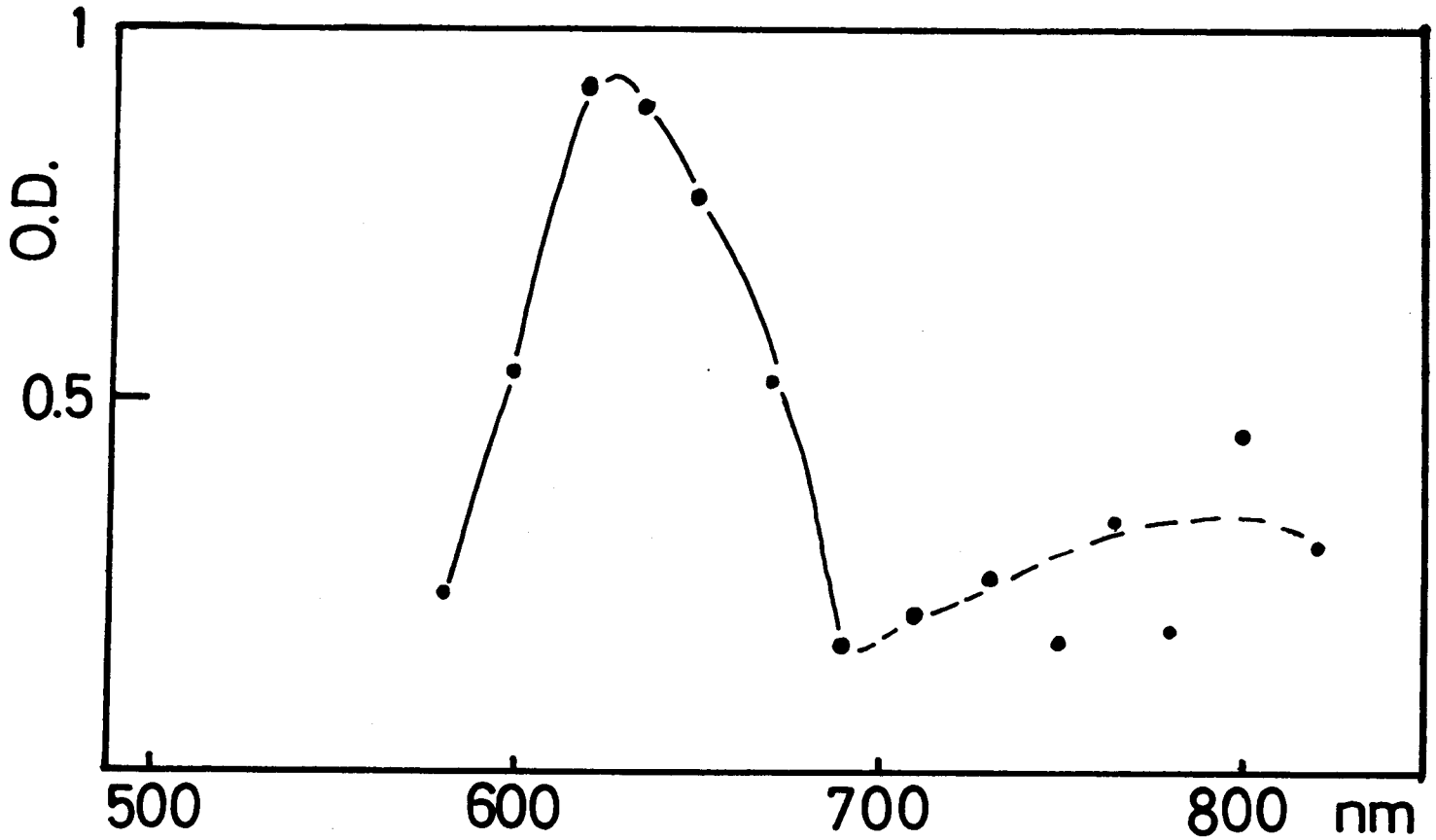


図２－１３　ＶＣＺ－ｎ－ヘキサン系における励起直後の吸収スペクトル

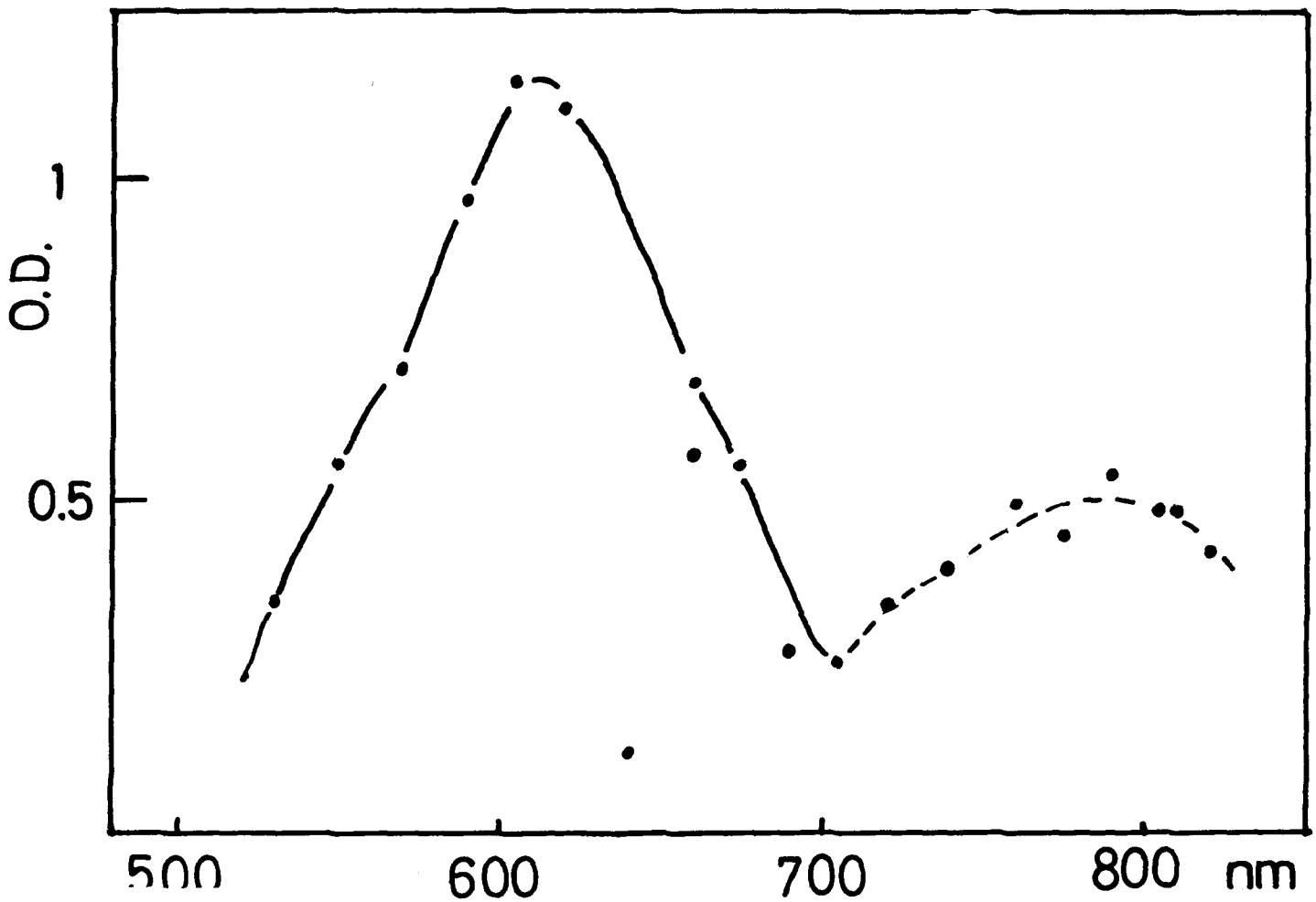
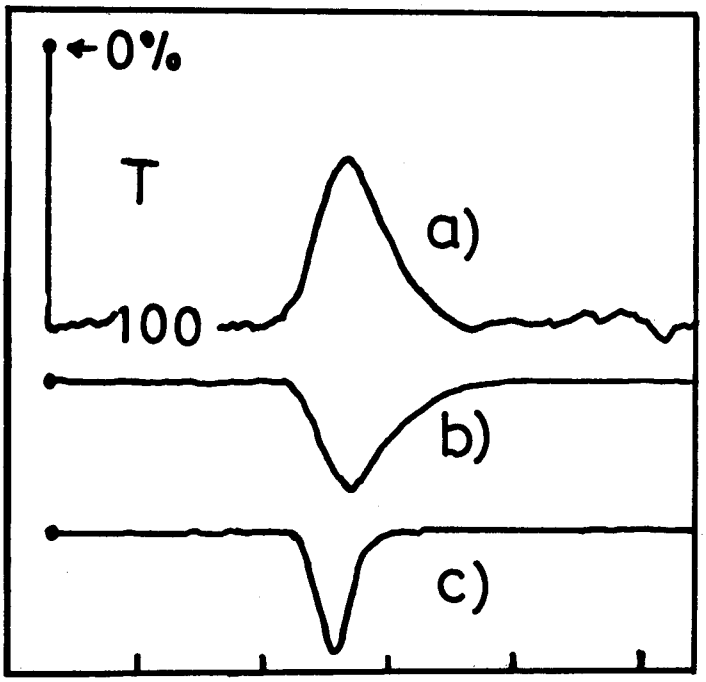


図２－１４　ＥＣＺ－ｎ－ヘキサン系における励起直後の吸収スペクトル



50n sec/div

図２－15　ＶＣＺ－ｎ－ヘキサン系における吸収とケイ光の立ち上がり減衰曲線

ａ）６２０ｎｍにおける吸収

ｂ）３７０ｎｍにおけるＶＣＺのケイ光

ｃ）レーザーパルス

第三章　芳香族アミンの励起状態における酸素分子への電子移動反応と、接触及び解離イオン対の生成

〔要　旨〕

Ｎ，Ｎ－ジフェニル－Ｐ－フェニレンジアミン（ＤＰＰＤ）の溶液における光電流と吸収の測定によって、イオンラジカルの生成、消滅過程について研究した。誘電率の小さいシクロヘキサンのような溶媒においては、励起ＤＰＰＤから酸素分子への電子移動反応が起こり、接触イオン対を生じる。ところが、溶媒の誘電率が大きいアセトニトリル溶媒では、かなりの成分が解離している。シクロヘキサン，ＴＨＦ溶液における解離したイオン種は、主に、二光子吸収により生成しており、空気飽和系において見られる接触イオン対は、一光子吸収によって生成する。すなわち、励起ＤＰＰＤ分子と酸素分子との間に電荷移動反応を起こし接触イオン対が生成する。ところが、アセトニトリルのような極性の大きな溶媒においては、脱ガス系においても、空気飽和系においても共に主に解離したイオン種が観測される。そしてそれからは共に一光子吸収過程で生成している。ＤＰＰＤは、酸素溶存下において、光照射により酸化され、Ｎ，Ｎ－ジフェニル－Ｐ－フェニレンジイミン（ＤＰＩ）になる。その反応は、ＤＰＰＤカチオンと酸素イオンとの接触イオン対を反応中間体としていると考えられる。

この章に関連した投稿論文は、文献３４，３５である。

第一節　ジフェニルーPーフェニレンジアミンと酸素分子との相互作用と光酸化反応

酸素分子は、有機分子の光化学的性質に対し、種々の作用をすることはよく知られている。例えば、ケイ光、リン光の消光、光酸化反応、T←G遷移を増大させる、などはその代表的なものである。

ある種の芳香族化合物、特にアミン類は、溶媒中に溶けている酸素分子と相互作用し、吸収の長波長端に新しい吸収が現われる。そしてこの吸収帯は、CT(charge transfer)相互作用によって生じているということは、周知の通りである。(36.37.38)

最近、極性の大きな溶媒において、アニリン誘導体の酸素溶存溶液のμ秒のフラッシュ分光法によって溶媒和されたカチオンの吸収スペクトルが得られている。(39) このスペクトルは、フラッシュ光の一光子吸収によって生成したイオンラジカルの吸収である。他方、DPPDの光酸化反応については Linschitz らによって検討が加えられ、(40) 詳細な機構については閑らによってより明確になされた。(41) DPPDは励起状態で酸素分子と相互作用し酸化されDPIになる。閑らの研究は、定常光によるものであるが、DPPDーシクロヘキサンの酸素溶存系において、DPI生成の量子収率は、光照射時間、光照射強度、DPPDの濃度を変化させても変わりないという結果が得られている。これらは、DPIが、DPPDの254nmの光励起に関しては、一光子吸収過程で生成することを意味している。同様の系における励起光波長依存性(320～240nm)の研究では興味ある結果が得られている。すなわち、DPI生成の量子収率は、励起光が短波長になるに従って著しく大きくなっている。しかし、DPPDのケイ光の量子収率は、少しではあるが減少の傾向を示している。DPIの量子収率が極めて小さな300nm以上の領域においては、ケイ光の量子収率はほぼ一定となっている。これらの事実より、DPPDの光酸化の初期過程は、DPPDの励 起一重項のフ

ランクーコンドン状態より起こることが結論されている。短波長側において、励起光が短波長になるに従って、ケイ光の量子収率が若干減少しているのは酸化生成物ＤＰＩの量子収率の増加のためである。そして、ＤＰＰＤ分子は、励起ＤＰＰＤより酸素分子へ電子移動し、ＤＰＰＤと酸素のイオンが生じ、ＤＰＩとして酸化される。[41] ところが、ＤＰＰＤカチオンラジカルの生成消滅については必ずしも明らかにされていない。これらは、定常光の研究ではなく、ｎ秒領域における動的挙動の測定手段によらねばできないことである。この章においては、ＤＰＰＤカチオンラジカルの生成消滅過程について論じ、酸素分子への電子移動反応及び、O_2分子とアミンとの相互作用の問題を取り上げる。

第二節　ジフェニルーPーフェニレンジアミンカチオンラジカルの生成消滅機構と、励起状態における酸素分子との相互作用

§1. 実　験

生成するイオンラジカルは、第一章、第二章において使用したものと同様の方法、すなわち、光電流及び吸収スペクトルによって観測した。光電流の光強度依存性の実験では、第二章と同様にビームスプリッターで分離された光パルスで、光強度の相対値を求める方法を用いた。

溶液は、低温凍結ー排気ー昇温融解を繰り返し、溶液中の酸素を充分排気した。また、溶存酸素濃度効果の実験の際には、高純度窒素ガス置換によって、酸素濃度を適当に調節した。酸素濃度は、ＤＰＰＤの$T_n \leftarrow T_1$ 吸収により得られる励起三重項状態の寿命より求めた。ＤＰＰＤの濃度は、約7×10^{-4} mole／ℓとした。DPPD 試料は、群馬大学工学部の閑氏の好意により譲り受けたものを、暗室の中においてエタノールで数回再結晶した。アセトニトリルは、第一章における方法により精製した。また、シクロヘキサン、テトラハイドロフラン（ＴＨＦ）は、共にスペクトル用試薬（ Merck spectrograde ）をそのまま用いた。実験はすべて室温で行なった。

§2. 実験結果及び考察

ＤＰＰＤ分子と酸素分子との基底状態における相互作用の有無を確めるために、脱気系と空気飽和系の紫外、可視吸収スペクトルを測定した。この電子スペクトル測定の観点からすれば、酸素が空気飽和程度の濃度（シクロヘキサン中では25℃ で、2.3×10^{-3}M／ℓ）では、基底状態での吸収変化をもたらすほどの相互作用（ＣＴ相互作用）はないと判断できる。

ＤＰＰＤのシクロヘキサン中における吸収スペクトルは、図（３－１）における(a)に示されている。励起光源としてのレーザー光は、３４７ｎｍの波長であり、ＤＰＰＤの吸収の長波長端近くに位置している。また、図（３－１）における(b)には、ＤＰＰＤの酸化生成物であるＤＰＩの長波長部の吸収スペクトルを示してある。これによると、吸収極大は、４４５ｎｍ付近に位置している。

レーザー励起による光電流の結果は図（３－２）に与えられている。ここでは、脱ガス系のシクロヘキサン、ＴＨＦ、アセトニトリル溶液の光電流が示されている。空気飽和系においてもほとんど同様な光電流が観測されている。図（３－２）において、レーザーパレスとほとんど一致している光電流の成分が観測されていることは、ＤＰＰＤに特有な興味ある現象である。一般に光電流として観測される成分は、解離した成分である。にもかかわらず、観測された光電流は、第一章、第二章において見られたイオンの再結合による減衰に比べて極端に速い減衰を示している。断定的な結論には至らないが、恐らく次のような成分を観測していると考えられる。極性の小さな溶媒において、高い励起状態におけるＤＰＰＤ分子から溶媒へ放出された電子は、極性溶媒中におけるより比較的溶媒和されにくいと考えられる。また、そのような溶媒和されていない電子（ hot electron)のモビリティは、溶媒和された電子、あるいは溶媒和されたイオンラジカルに比べて極端に大きいと考えられる。溶媒中における電子の総数は同じであっても、このようにモビリティが大きくなると観測される光電流も大きくなる。また、溶媒中の電子が、溶媒和されるまでの時間、すなわち、溶媒和されていない電子の寿命は非常に短いと考えられる。従って、この溶媒和されていない電子が、光電流として観測される形は、ほとんどレーザーパルスと同形となる。図（３－２）におけるレーザーパルスと同形の光電流は、上に述べた溶媒和されていない電子による成分であると考えられる。溶媒の極性が増すと、溶媒和されていない電子との寿命が短くなり、モビリティーも減少することが予想される。そ

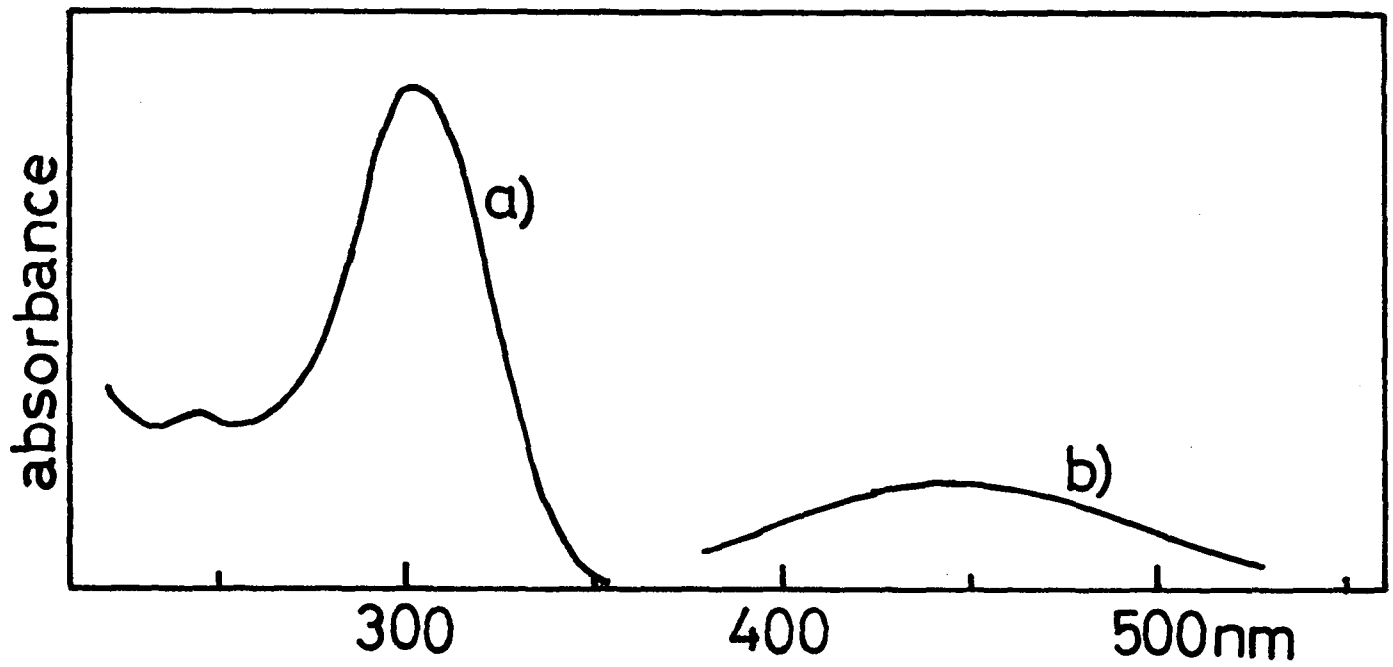


図３－１　　ａ）ＤＰＰＤ及び　ｂ）ＤＰＩの基底状態の吸収スペクトル

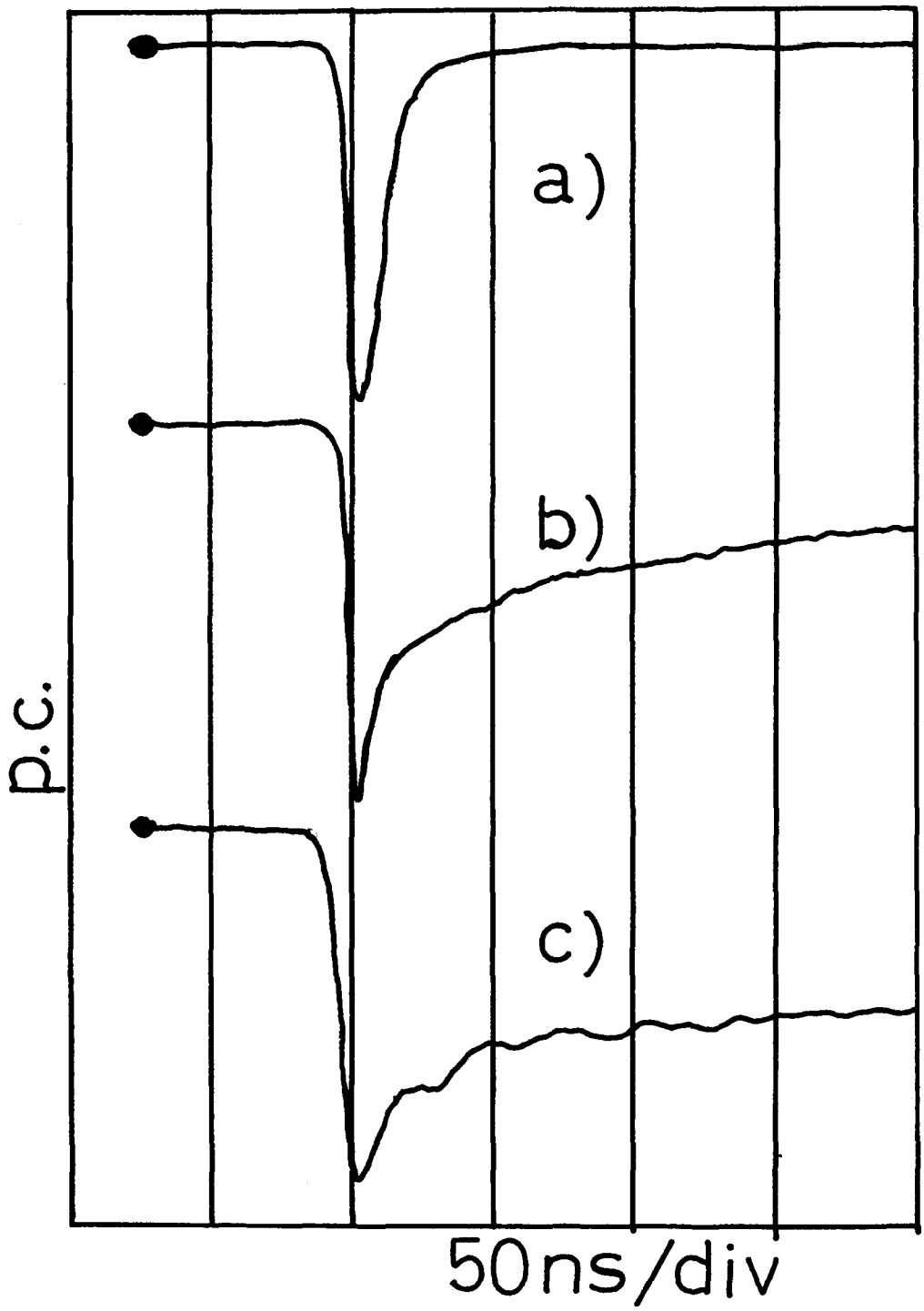


図３－２　脱酸素系の光電流
a）シクロヘキサン溶液　b）ＴＨＦ溶液　c）アセトニトリル溶液

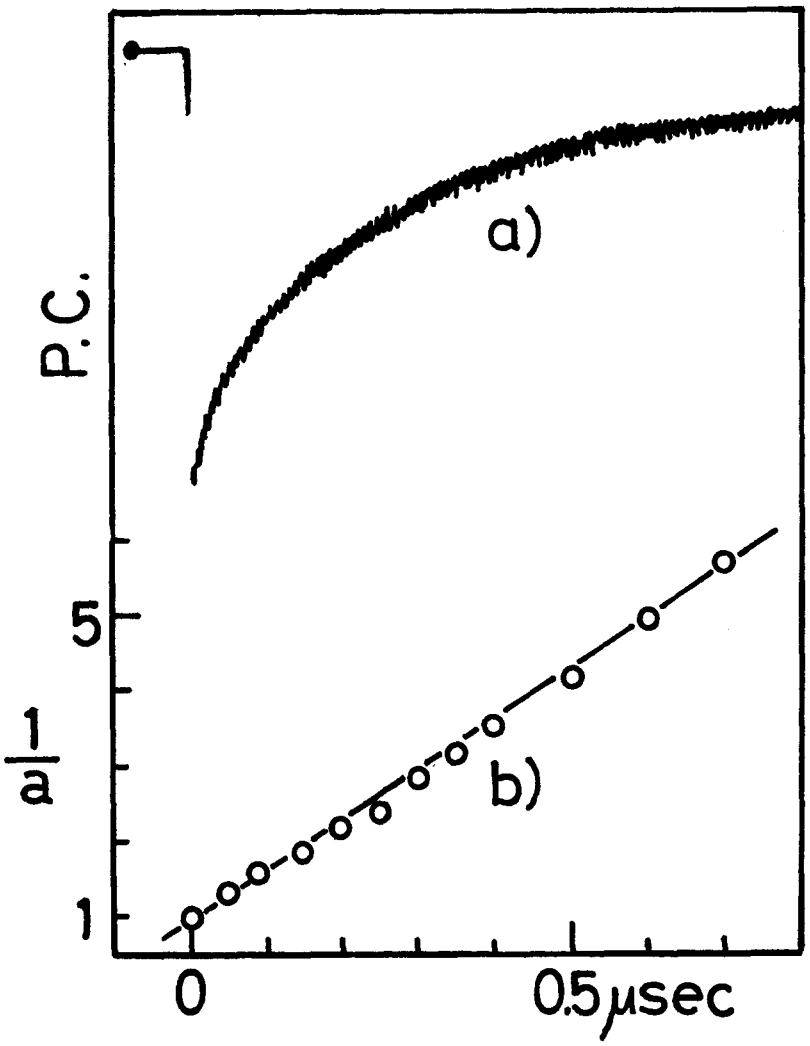


図３－３　　シクロヘキサン脱酸素系における光電流の長い寿命の成分の減衰曲線

の効果によって、溶媒の極性が増大するほど光電流におけるこれらの解離した成分は大きな比率を占めることになると思われる。図（３－２）に明らかに示されているように、ＴＨＦ溶媒においては、シクロヘキサン溶媒よりも解離したイオン成分の比率が大きくなっている。

シクロヘキサン中における解離したイオン種の存在は、図（３－2(a)）においては明確ではないが、光電流の立ち上がりカーブを無視し、増巾して観測したものが図（３－３）である。このように、シクロヘキサン溶液においても明らかに解離したイオン種が存在しており、それらは二分子反応によって消滅している。図（３－３）においては、脱酸素系の光電流が示されているが、空気飽和系においては光電流の絶対量が減少する傾向を示す。減衰の様子は、脱酸素系と大巾な変化は観測されていない。この傾向は、ＴＨＦの溶媒においても観測されているが、アセトニトリル溶液ではほとんど変化がない。

イオンの生成機構を明らかにするために、光電流の光強度依存性を調べた。脱ガス系における光電流の光強度依存性が、図（３－４）に、空気飽和系におけるそれが図（３－５）に示されている。空気飽和系においては、特に光照射により酸化生成物ＤＰＩの吸収帯が、４４５ｎｍ付近に現われてくる。少くとも４４５ｎｍにおけるＯ.Ｄ. が0.1程度まででは、光電流に再現性があるために、光強度依存性の結果は信頼できるものと考えられる。　図（３－４）（３－５）によれば、シクロヘキサン、ＴＨＦ溶液中におけるイオンは、３４７ｎｍの光の二光子吸収によらねば生成しないことを示している。但し、ＴＨＦ溶液中においては勾配が小さく、一光子吸収の成分も含まれているかも知れない。ところが、アセトニトリルのような極性溶媒においては、一光子吸収によってイオン化している。生成したイオンラジカルは、溶媒和エネルギーによって安定化されると考えられるが、アセトニトリルのような極性の大きな溶媒における溶媒和エネルギーは大きく、そのために３４７ｎｍの光エネルギでイオン化が可能となっているが、ＴＨＦ、シクロヘキサン中においては、

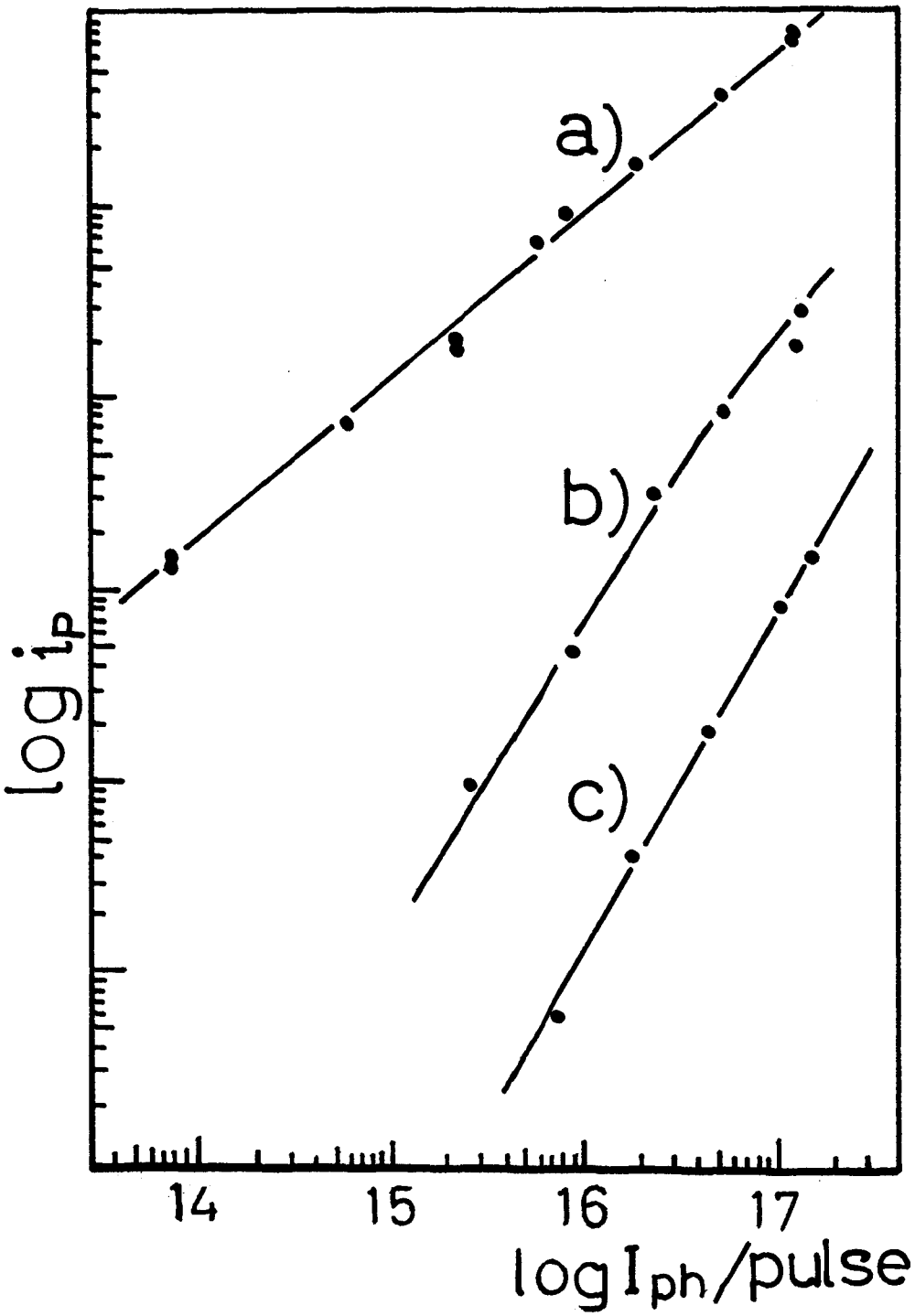


図３－４　脱酸素系における光電流の尖頭値の光強度依存性
a）アセトニトリル溶液　b）ＴＨＦ溶液　c）シクロヘキサン溶液

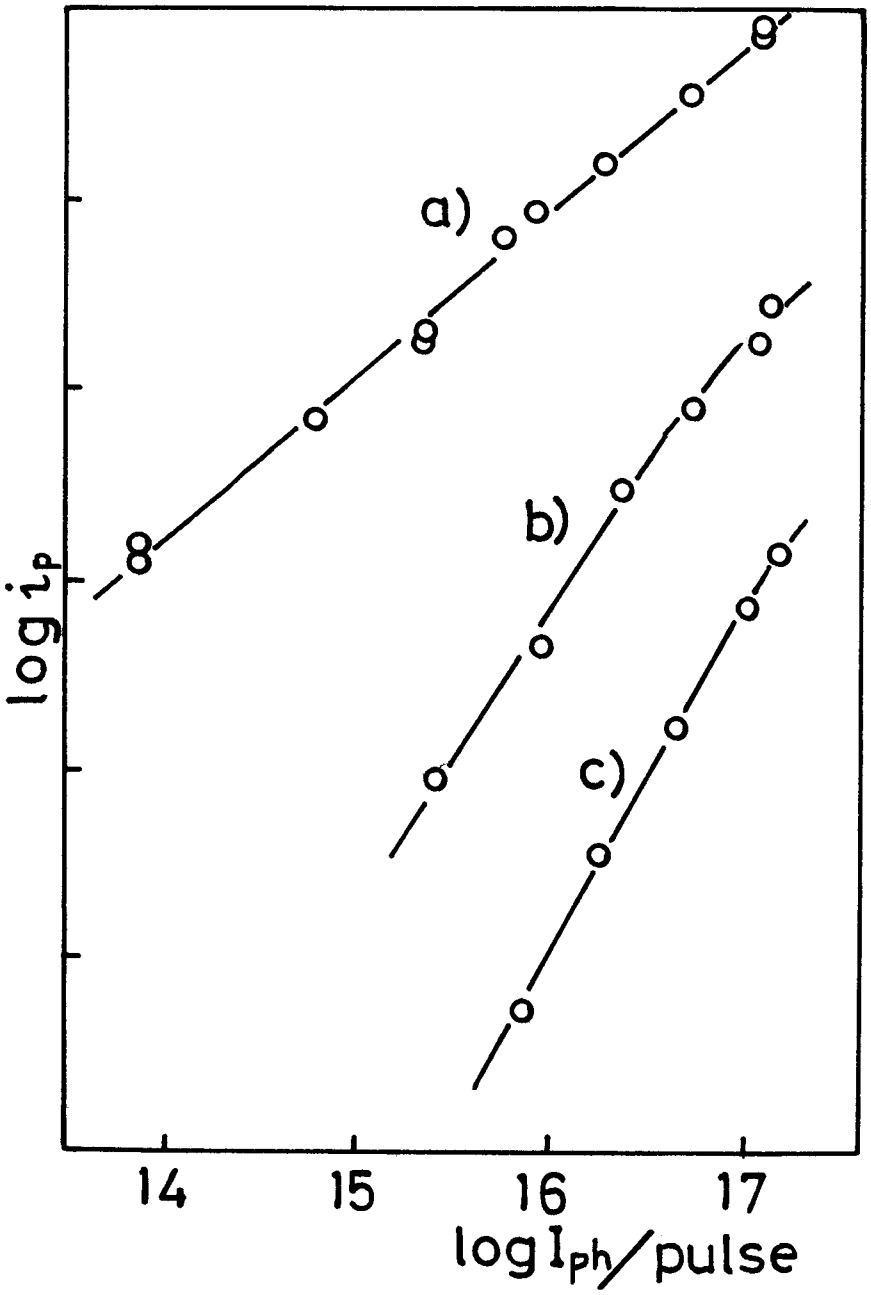


図３－５　　空気飽和系における図３－４と同様の関係

比較的小さな溶媒和エネルギーであるために、一光子吸収によってはイオン化しないと考えられる。酸素溶存下において、光電流が減少するという事実は、酸素分子とＤＰＰＤ分子の電子移動反応により、光電流としては観測されないイオン対の構造を持ったイオンが生成しており、また、極性の大きな溶媒において、それらは溶媒和され解離していることを示唆している。これらの点については、吸収スペクトルの結果と合わせて後に検討する。

シクロヘキサン脱気溶媒における transient 吸収スペクトルが、図（３－６）に示されている。－１３.５.７℃の低温におけるμ秒のフラッシュフォトリシスによっても同様のスペクトルが得られている。[40] 図（３－６）における吸収スペクトルは、６００nm付近の速い減衰を示す成分と、７００nm付近の比較的遅い減衰を示す成分と、二種類の吸収種が存在していることを意味している。４６０nmより短波長ではＤＰＰＤのケイ光が強くなり、比較的わかりにくい点はあるが、４００nm付近に吸収極大を持つ７００nmと同様の減衰を示す成分も観測されている。６００nmにおける吸収強度の時間変化が、図（３－７(a)）に示してあり、寿命が0.4～1μ秒の指数函数的減衰を示す。この吸収成分は、ＤＰＰＤ分子の励起三重項状態の吸収（$T_n \leftarrow T_1$ 吸収）であり、４００nmと７００nmにおける吸収は、ＤＰＰＤカチオンラジカルの吸収である。[40] ７００nmにおける吸収強度の時間変化が、図（３－８(a)）に示されており、光学密度の逆数と時間ｔとの関係が、図（３－９）に示されている。図（３－９）における直線関係は、ＤＰＰＤカチオンラジカルが、主に二分子反応の減衰をしていることを示している。すなわち、励起されたＤＰＰＤ分子は、溶媒に電子を放出し、溶媒によって安定化され、ＤＰＰＤカチオンラジカルと溶媒和された電子とを生じる。ＤＰＰＤカチオンラジカルは、この溶媒和電子と再結合することによって消滅するものと考えられる。

しかしながら、空気飽和系においては、脱ガス系とは著しく異った様相を呈するようになる。当然のことながら、三重項状態は酸素分子によって消光

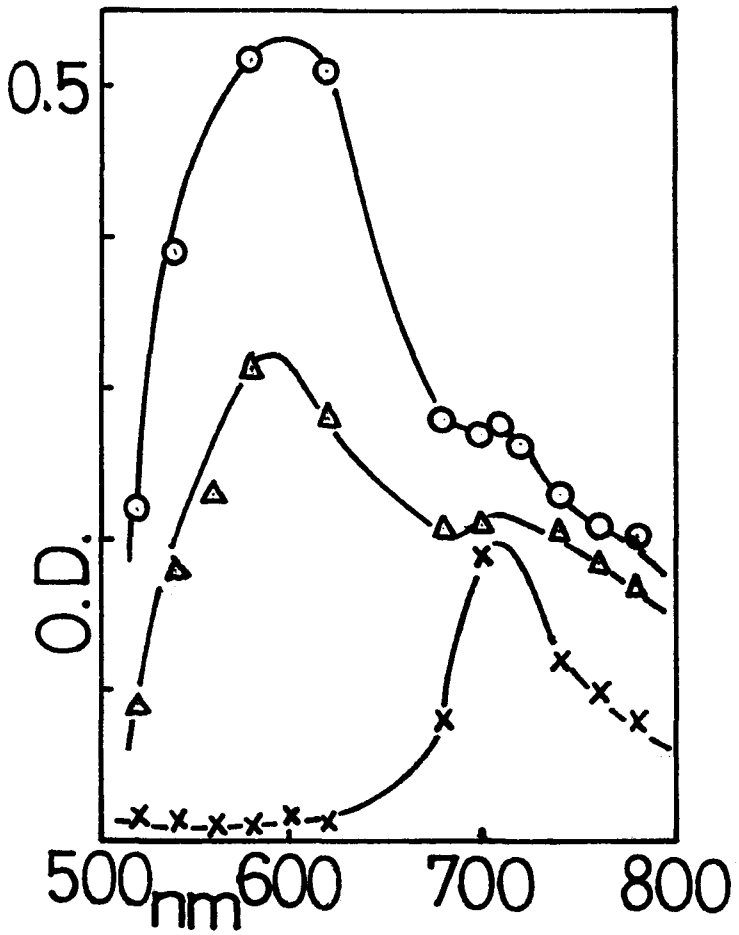


図３－６　　シクロヘキサン脱酸素溶液の transient 吸収スペクトル

a）　励起直後

b）　励起後５００ｎ秒

c）　励起後 5 μ秒

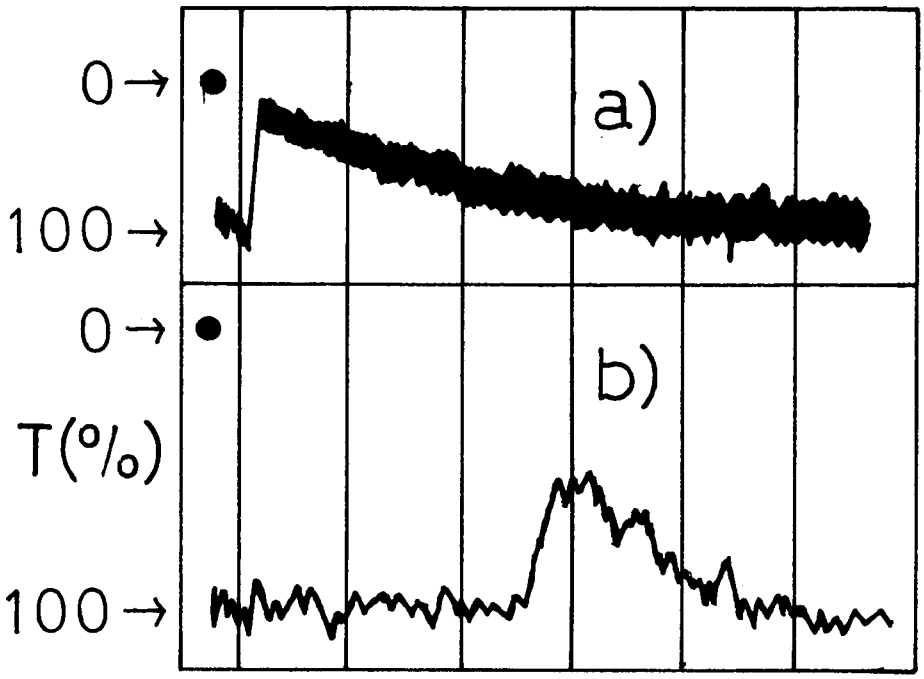


図３－７　　シクロヘキサン溶液における６００ｎｍの吸収の減衰過程

ａ）脱　酸　素　系　（１目盛５００ｎ秒）

ｂ）空　気　飽　和　系　（１目盛　５０ｎ秒）

される。しかし、三重項ＤＰＰＤは完全になくなるのではなく、図（３－７(b)）に与えられているように、速い減衰で吸光度の尖頭値も半分以下に減少するが存在している。その寿命は、約３０ｎ秒である。

シクロヘキサン溶媒空気飽和系におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの生成消滅の様子は、図（３－８(b)）に与えられている。脱ガス系に比べると非常に速く減衰する様子を知ることができる。吸収のＯ．Ｄ．の対数を時間に対してプロットすると、図（３－１０）に示してあるように、直線関係が得られる。すなわち、寿命が５０～７０ｎ秒の指数函数的減衰を示す。また、図（３－１０）において、長い寿命の成分もあることを見ることができる。この成分の減衰の解析は、大きな吸収を示さないために困難であるが、脱ガス系におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの減衰と類似している様である。

ＴＨＦを溶媒とした場合におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの消滅の様子は、図（３－１１）に示されている。脱ガス系における減衰曲線は、シクロヘキサンのそれとほとんど変化が見られないが、空気飽和系においては、速い減衰の成分と遅い減衰の成分の二成分が見られる。溶媒の誘電率εの大きなアセニトリルを溶媒とした同様の結果が、図（３－１２）に示されている。ここでは減衰の速い成分は少なくなり、かなりの部分が長い寿命の成分となっている。この長い寿命の成分は、図（３－１３）に示されているように、二分子反応失活によって消滅している。解離したイオン種に関しての光強度依存性は、光電流における測定によって知られているが、接触イオン対を形成していると考えられる成分のそれは、吸収スペクトルにおける光強度依存性の実験によらねばならない。

空気飽和系における接触イオン対の光強度依存性を調べるために、測定におけるＳＮ比を大巾に改良し、接触イオン対と解離したイオンの両成分が共存するＴＨＦ溶液において実験を行なった。すなわち、励起直後の吸収のピーク値と、速い減衰の成分の影響が少なく、ほとんど解離した成分であると考えられる励起後１００ｎ秒の値を励起光強度を変化させて測定した。

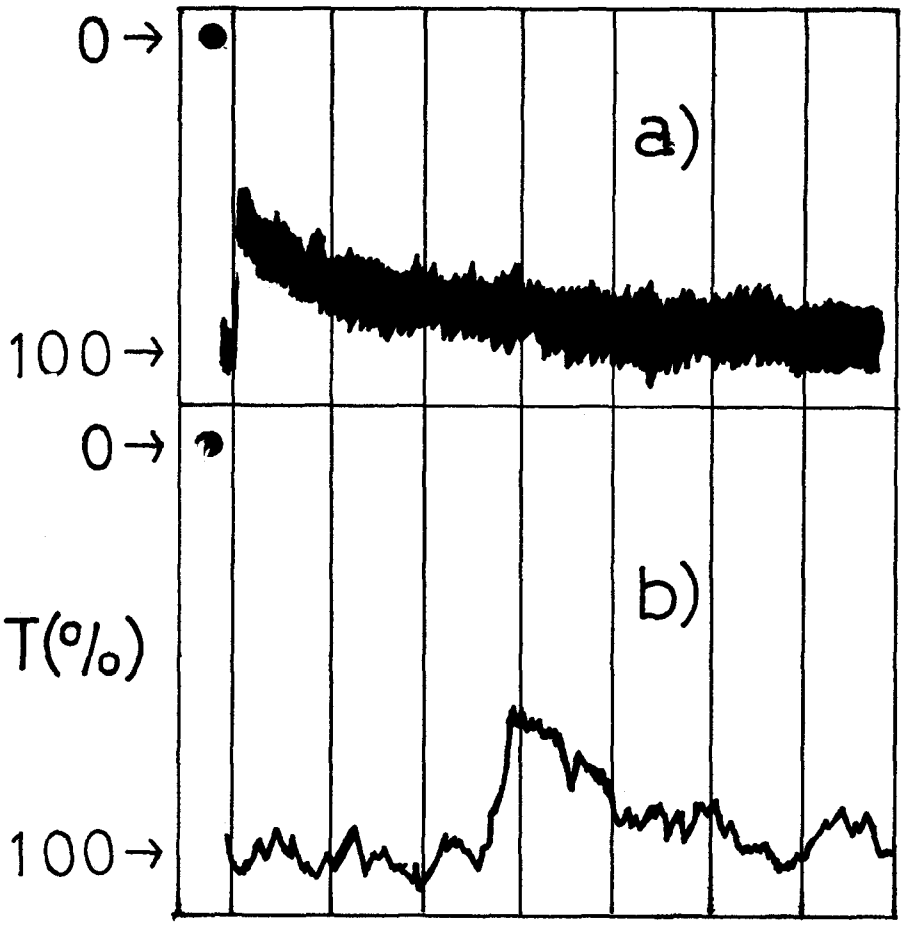


図３－８　　シクロヘキサン溶液における７００ｎｍの吸収の減衰曲線

ａ）脱酸素系（１目盛１μ秒）

ｂ）空気飽和系（１目盛50ｎ秒）

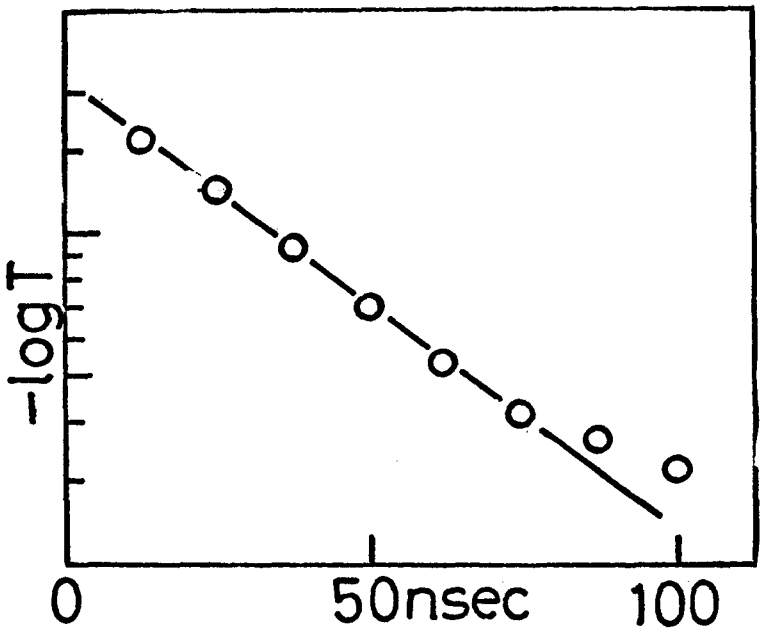


図３－９　　図３－８における a）の減表の片対数プロット

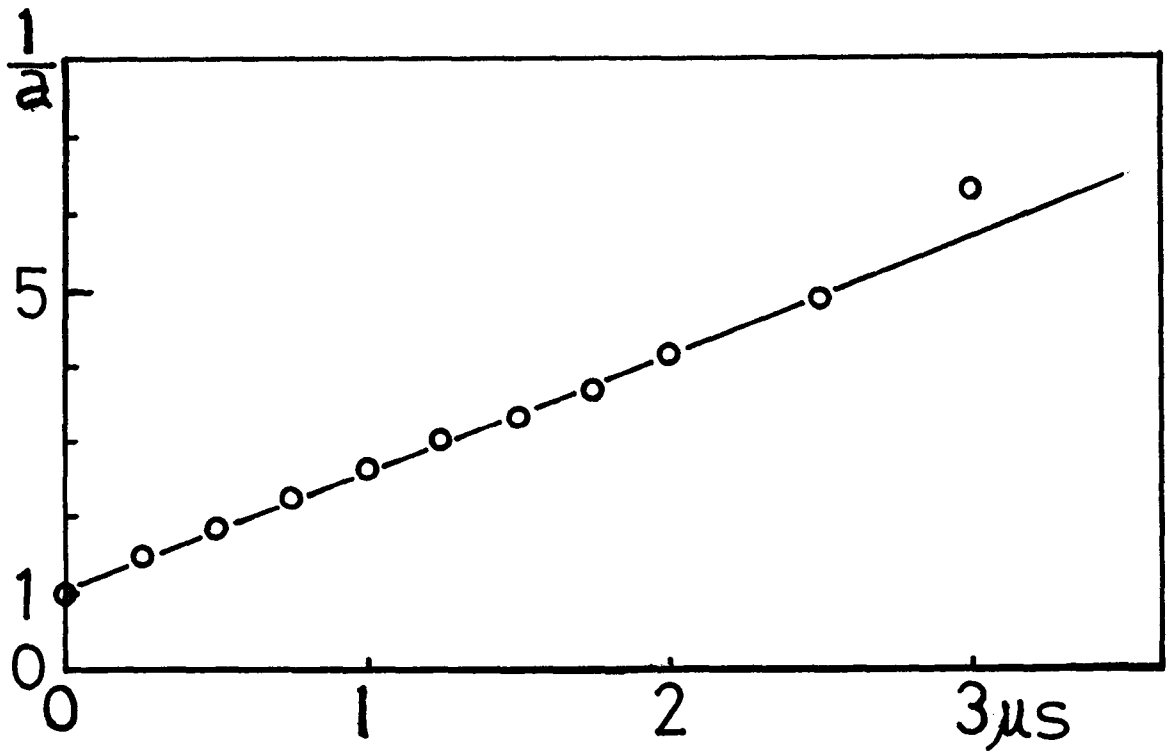


図３－１０　　図３－８の a）における吸光度の逆数と時間との関係

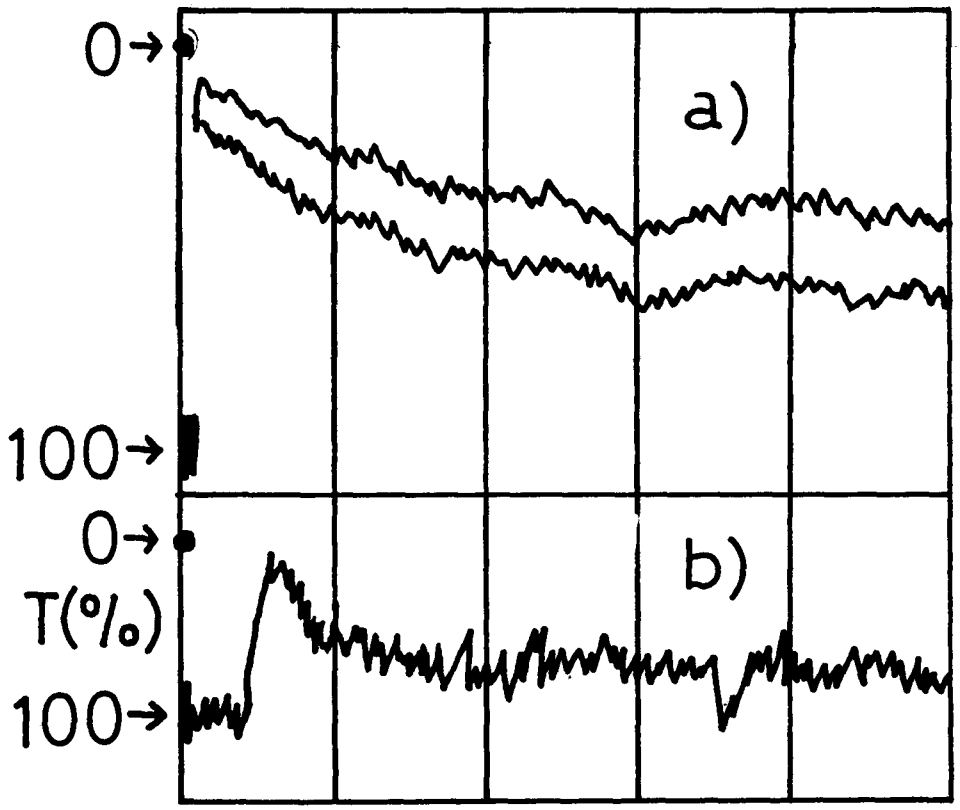


図３－１１　　ＴＨＦ溶液におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの減衰曲線

a）脱酸素系

b）空気飽和系

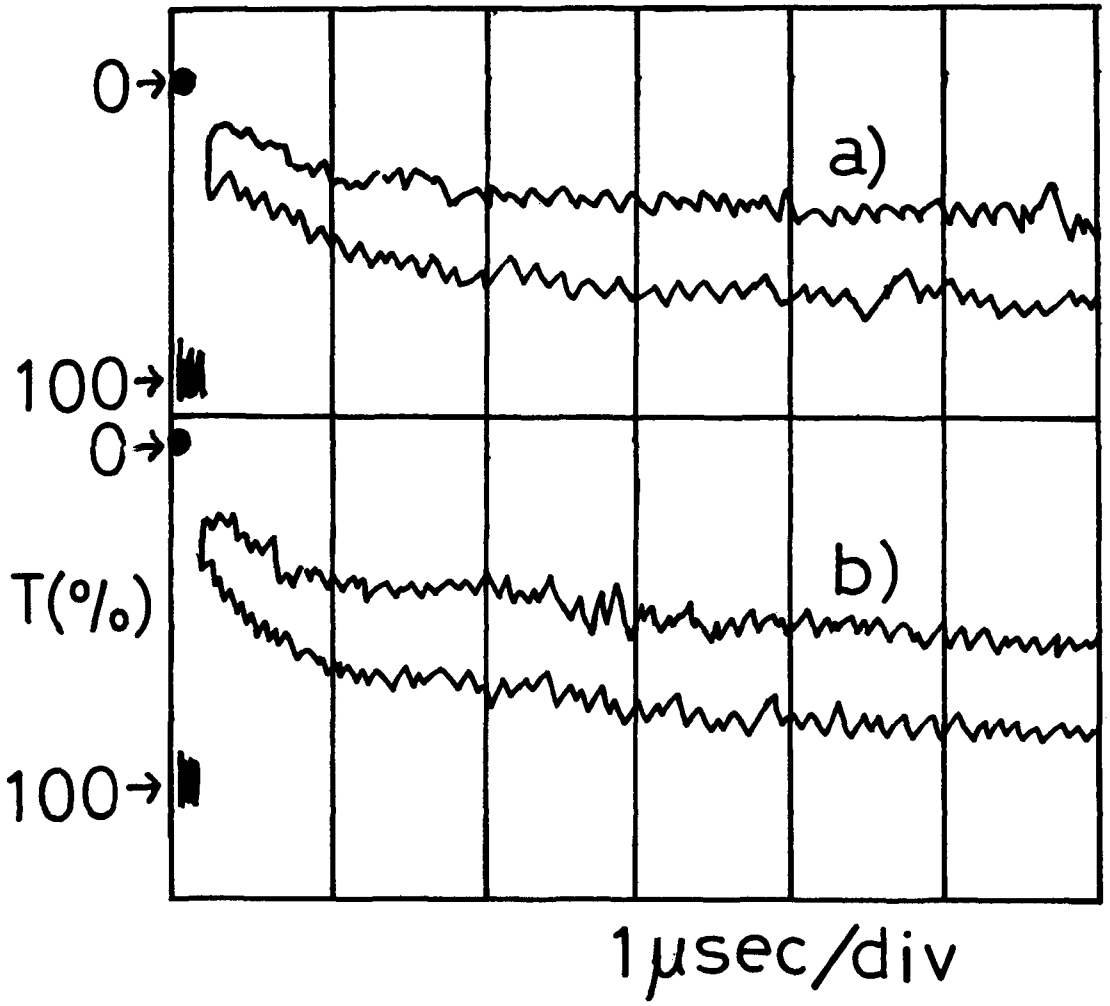


図３－１２　　アセトニトリル溶液におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの減衰過程

ａ）脱酸素系

ｂ）空気飽和系

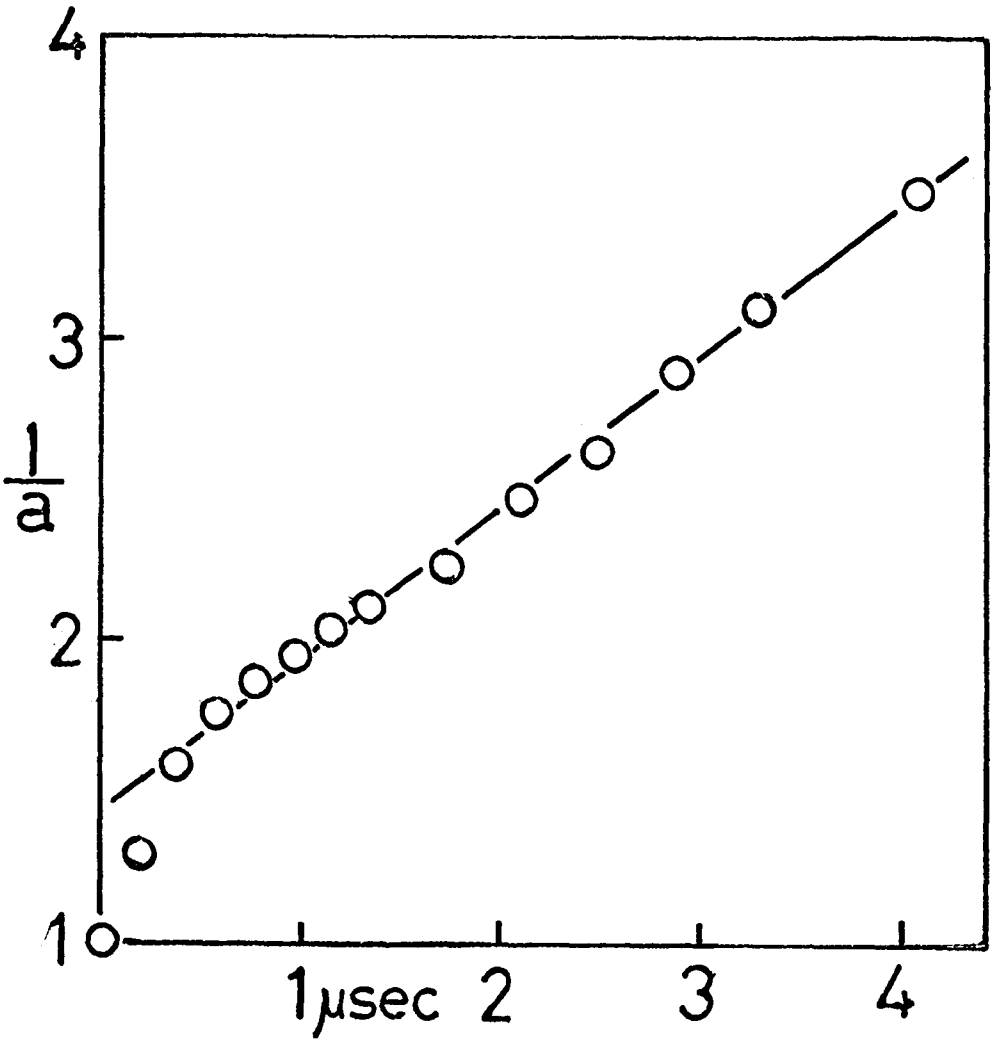


図３－１３　　図３－１２の b)における吸光度の逆数と時間との関係

その結果が、図（３－１４）に示されている。励起後１００ｎ秒の 値の光強度依存性の結果は、図（３－５）における(b)の関係と類似している。すなわち、解離した成分は、一光子吸収による成分も若干含まれている可能性もあるが、主に二光子吸収によって生成したものであることが理解される。また、接触イオン対の成分の光強度依存性については、厳密には励起直後の吸収と長い寿命の成分の励起直後の吸収の差で表わすことができる。従って、接触イオン対の成分の光強度依存性は、図（３－１４）の(a)の勾配よりも若干小さな値となる。すなわち、接触イオン対は、主として一光子吸収によって生成しているものと結論することができる。また、同程度の光強度におけるシクロヘキサン空気飽和系におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの光強度依存性の関係が、図（３－１５）に示されており、カチオンの生成は、一光子吸収によるものであることがはっきり知られる。

以上の実験結果を総合すると、次の結論が得られる。シクロヘキサン、ＴＨＦの脱酸素溶液においては、ＤＰＰＤイオンラジカルは、二光子吸収によって溶媒和電子と溶媒和されたＤＰＰＤイオンラジカルが生成し、解離して存在する。ところが、アセトニトリル脱酸素溶液においては、溶媒和エネルギーによる安定化が大きく、一光子吸収によって容易に溶媒和電子と溶媒和されたＤＰＰＤイオンラジカルが生成する。

酸素溶存下の溶液においては、大きく様子が変ってくる。シクロヘキサン溶液において、二光子吸収によって生じる解離したイオン種が、酸素を加えると減少することは、光電流と吸収の測定によって明らかである。ところが、新たに、一光子吸収によって生じるところの一次の減衰を示すＤＰＰＤカチオンの吸収が現われる。これは、ＤＰＰＤ励起三重項の寿命（３０ｎ秒）より長い寿命を有しており、ＤＰＰＤカチオンラジカルが、酸素イオンと接触イオン対を形成しているものと考えられる。

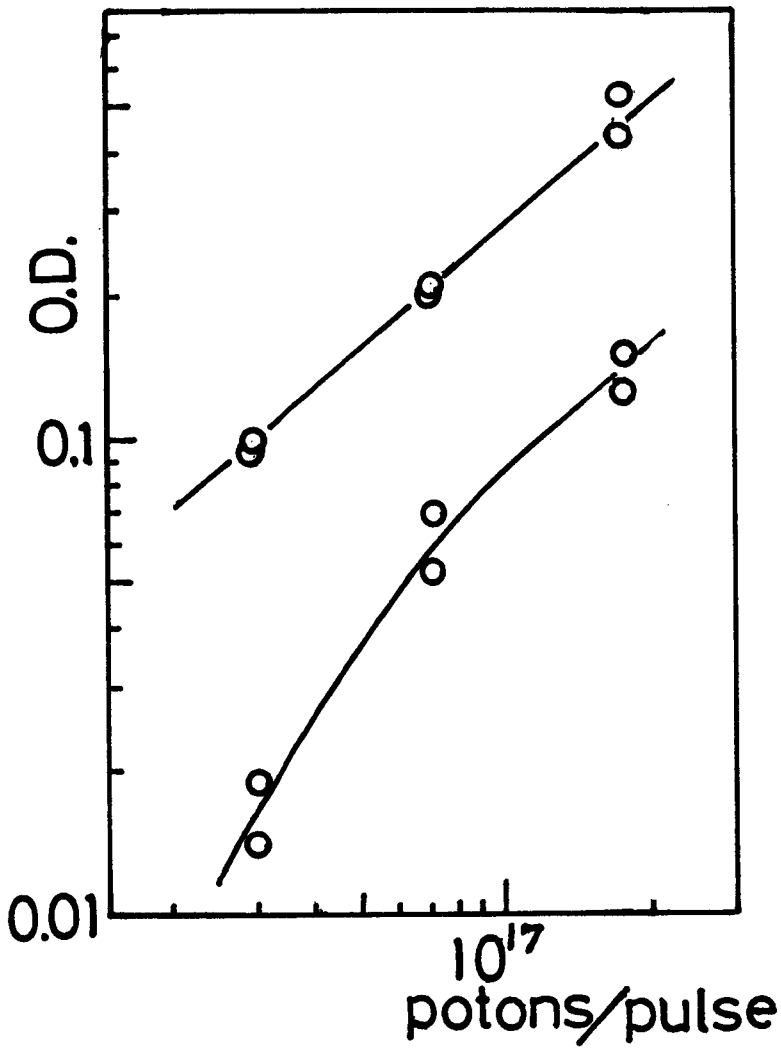


図３－１４　　ＴＨＦ空気飽和溶液における吸光度の光強度依存性

ａ）励起直後の吸光度

ｂ）励起後１００ｎ秒の吸光度

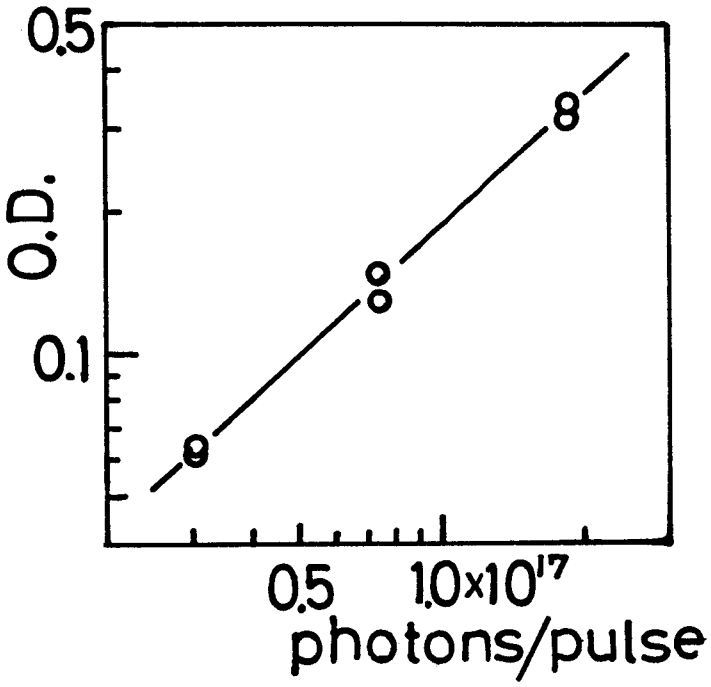


図３－１５　シクロヘキサン空気飽和溶液におけるDPPDカチオンラジカルの吸収強度の光強度依存性

図（３－８）の(b)に見られるように、吸収の立ちがりは、レーザーパルスの積分形と同様の立ち上がりである。すなわち、図（３－７）の(b)において観測されているＤＰＰＤの励起三重項状態から、ＤＰＰＤカチオンラジカルは生成していないと言える。空気飽和系における酸素濃度は、約 2.3×10^{-3} M／ℓ であり、比較的淡い濃度である。もし、励起ＤＰＰＤと酸素分子が拡散により衝突し、それによって励起ＤＰＰＤ分子から酸素分子へ電子移動していると仮定するならば、立ち上がりは、レーザーパルスより後れることが予想される。図（３－１６）には、さらに酸素濃度の小さな場合におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの生成消滅が示されているが、イオンの吸収の立ち上がりは、図（３－８）の(b)と同様に速いものである。すなわち、酸素分子はＤＰＰＤ分子の比較的近くに存在していなければならない。これらの事実は、酸素分子とＤＰＰＤ分子は、基底状態において吸収に変化をもたらさない程度の弱い接触ＣＴ錯体を形成しているか、あるいは、極く近傍の酸素分子とのみ電子移動反応をすることを示唆している。酸素分子への電子移動反応が、ＤＰＰＤ最低励起一重項状態からの電子移動であるかどうかは、ＤＰＰＤの励起一重項状態の寿命が７ｎ秒程度で、レーザーパルスに比べてかなり短いために、我々の実験では明らかにできない。しかし、ＤＰＰＤカチオンラジカルから生成する酸化生成物ＤＰＩの量子収率と、ＤＰＰＤのケイ光の量子収率に対する溶媒効果の実験[41]によれば、ＤＰＰＤカチオンラジカルの生成は、ＤＰＰＤのケイ光状態からではなく、励起フランクコンドン状態から生成していると考えられる。

一方、酸素溶存下の解離したイオン種の生成量が脱酸素系におけるより減少しているという事実は、イオン化のために必要な二光子吸収が、二量子同時に吸収するものではないことを意味している。二量子同時に吸収する過程でイオンが生成するとすれば、ほとんど酸素の存在に影響されないはずである。すなわち、励起一重項あるいは三重項状態の吸収によるところのイオン化が支配的な過程であると考えられる。

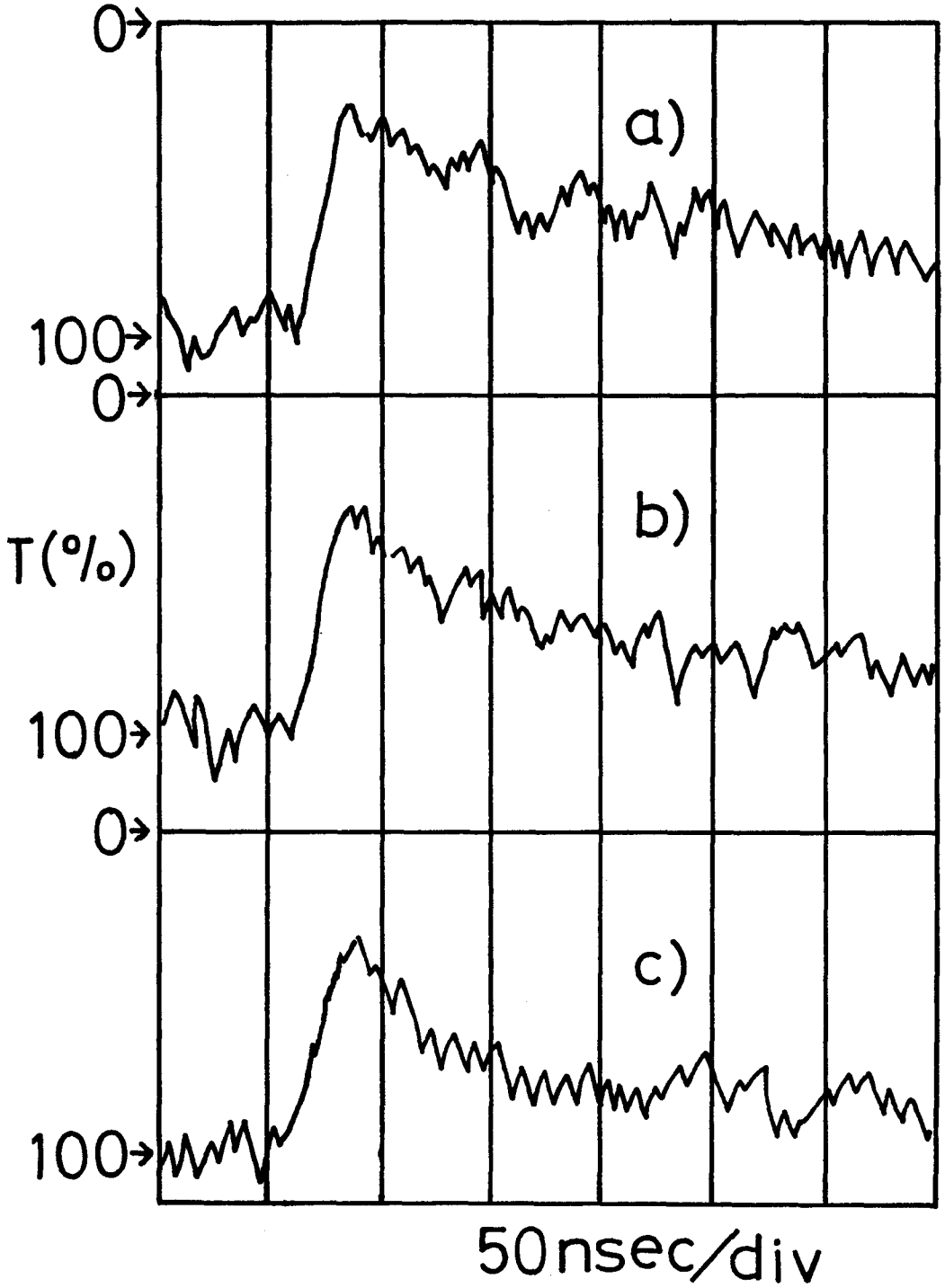


図３－１６　シクロヘキサン溶液におけるＤＰＰＤカチオンラジカルの吸収減衰過程、酸素濃度は、それぞれ
a) 3.6×10^{-4}M/ℓ,　b) 9.7×10^{-4}M/ℓ,　C) 1.7×10^{-3}M/ℓ
である。

$$
\begin{array}{lll}
D \longrightarrow & D^{\ddagger} & \\
 & \downarrow \xrightarrow{O_2} & D^{+} \cdots O_2^{-} \\
 & {}^1D^{*} \xrightarrow{h\nu} & D_S^{+} + e^{-} \longrightarrow D_S^{+} + e_S^{-}
\end{array}
\qquad (3.1)
$$

$$
\begin{array}{lll}
D \longrightarrow & D^{\ddagger} & \\
 & \downarrow \xrightarrow{O_2} & D^{+} \cdots O_2^{-} \\
 & {}^1D^{*} \longrightarrow & {}^3D^{*} \xrightarrow{h\nu} D_S^{+} + e^{-} \longrightarrow D_S^{+} + e_S^{+}
\end{array}
\qquad (3.2)
$$

ここで$D^{\ddagger}$ は、ＤＰＰＤ分子の励起フランクコンドン状態を表わす。（3.1）（3.2）式においては、酸素分子と励起ＤＰＰＤとの相互作用によって、二光子吸収によるイオン化が減少することになる。

溶媒がＴＨＦの場合は、シクロヘキサン溶媒の場合とほとんど同様のことが結論できる。ただ、ＴＨＦ酸素溶存系溶媒においては、解離したイオンの成分の比率が、シクロヘキサン中におけるものより大きくなってきている。イオンの溶媒和エネルギーによる安定化が大きくなるために、イオンの生成が増大したものと考えられる。また、一部には接触イオン対の解離した成分も存在していると考えられる。

ところが、アセトニトリル溶媒においては、解離したイオンの成分がほとんどを占めているようになる。若干速い減衰の成分も見られるが、接触イオン対が解離してくるものと考えられる。すなわち、次のようなスキームが考えられる。

$$
\begin{array}{lll}
D \longrightarrow & D^{\ddagger} & \\
 & \downarrow \xrightarrow{O_2} & D^{+} \cdots O_2^{-} \rightleftarrows D^{+} + O_2^{-} \\
 & {}^1D^{*} \longrightarrow & D_S^{+} + e_S^{-}
\end{array}
\qquad (3.3)
$$

酸素分子の効果を一層明確にするために、酸素濃度を変化させて吸収測定を行なった。酸素濃度は、ＤＰＰＤの励起三重項の寿命より求めた。一般に三重項状態の濃度を〔Ｔ〕、酸素濃度〔O_2〕，ａ，ｂを定数とすれば次の関係式が成立する。

$$-\frac{d[T]}{dt}=a[T]+b[T][O_2] \qquad (3.4)$$

常温における酸素濃度の 2.3×10^{-3} M／ℓという既和の値を用い、三重項状態の寿命（τ_T）の実測値より、ａ，ｂは求められ、次の関係式が得られる。

$$\frac{1}{\tau_T}=1.2_5\times10^{6}+1.4_0\times10^{10}[O_2] \qquad (3.5)$$

このようにして求めた酸素濃度、3.6×10^{-4}，9.7×10^{-4}，1.7×10^{-3} M／ℓにおけるシクロヘキサン溶液の吸収の時間変化が図（３－１６）に示されている。励起直後の吸収強度はほとんど変化が見られないが、減衰の形が変化している。すなわち、速い減衰の成分と、比較的遅い減衰を示す成分の二成分が、酸素濃度が濃くなるに従って顕著に現われ、脱酸素系における減衰の形と、空気飽和系におけるそれとの間を連続的に変化している。酸素濃度が濃くなるに従って、解離したイオン種が減少し、酸素分子との接触イオン対が増大している。

これまでＤＰＰＤカチオンラジカルの生成消滅機構について述べてきた。酸化生成物ＤＰＩの生成収率が極めて小さいために、transient 吸収スペクトルの面から生成を直接的に追跡することはできなかった。しかし、ＤＰＰＤ分子の酸化反応は励起により生成したＤＰＰＤカチオンと酸素アニオンとの接触イオン対から起こると考えられる。

第四章　芳香族化合物の有機溶媒中における光イオン化

〔要　旨〕

アセトニトリル、テトラハイドロフラン（ＴＨＦ）溶媒中において、二、三の芳香族化合物の光電流の光強度依存性の実験を行なった。ＤＰＰＤ、フエノチアジンは、アセトニトリル溶液においては、主に一光子吸収によってイオン化することが明らかとなった。ところが、溶媒がＴＨＦであると、イオン化は一光子吸収では起こらず、二光子吸収によってより多くのエネルギーを与えられなければイオン化しなくなる。イオンの溶媒和エネルギーの大きさの違いによってこのような差がでてくることが予想される。ピレン、ペリレン等芳香族炭化水素も同様の研究を行なった。これらにおいては、溶媒がアセトニトリルでもＴＨＦにおいても、二光子吸収によってのみイオン化していると結論できる。

この章に関連した投稿論文は、文献４２である。

第一節　芳香族化合物の光イオン化の分類

この章で取り上げるのは、消光物質等の存在しない溶質と溶媒だけの二成分系である。

芳香族化合物の有機溶媒中における光イオン化の問題は、N，N，N'，N'ーテトラメチルーPーフェニレンジアミン（TNPD）における光イオン化等を初めとし、多様な研究がなされている。

最近、Ottolenghi は、極性溶媒中における有機分子の光イオン化を次のように分類している。[47]

I）　最低励起一重項状態（lowest〔relaxed〕excited singlet state）からの電子放出

$$M \xrightarrow{h\nu} {}^1M \longrightarrow M^+ + e^- \qquad (4.1.)$$

II）　最低励起三重項状態の光励起によるイオン化。いわゆる二光子吸収によるもの

$$M \xrightarrow{h\nu} {}^1M^* \longrightarrow {}^3M^* \xrightarrow{h\nu'} M^+ + e^- \qquad (4.2)$$

III）　励起三重項同志の二分子反応における電荷移動

$${}^3M^* + {}^3M^* \longrightarrow M^+ + M^- \text{（又は} M^+ + M + e^- \text{）} \qquad (4.3)$$

VI）　最低励起一重項状態の光励起によるイオン化

$$M \xrightarrow{h\nu} {}^1M^* \xrightarrow{h\nu''} M^+ + e^- \qquad (4.4)$$

V）　"semi-ionized state"（M^+）の光励起によるイオン化

$$M \xrightarrow{h\nu} {}^1M^* \longrightarrow M^+ \xrightarrow{h\nu'} M^+ + e^- \qquad (4.5)$$

VI）　最低励起一重項状態と基底状態分子の相互作用によるもの

$${}^1M^* + M \longrightarrow M^+ + M^- \qquad (4.6)$$

Ⅶ） 同時に二個の光子を吸収する二量子吸収によるもの

$$M \xrightarrow{2h\nu} M^{**} \longrightarrow M^{+} + e^{-} \qquad (4.7)$$

Ⅷ） "non-relaxed excited singlet state"を通じての一光子吸収によるイオン化

この分類は、現段階においては妥当な分類であると思われる。

坪村らは、TMPDのフラッシュフォトリシスにおいて、TMPDカチオンラジカルの吸収スペクトルを得たが、酸素効果と光強度依存性の実験より、TMPDカチオンラジカルの生成は、Ⅱ）の機構によるものであると結論している。[44, 45, 46]

芳香族炭化水素においては、ピレン、ペリレン等の研究がなされている。Q－スイッチルビーレーザーの347nmの波長による研究では、Richardsらが、ピレン カチオンの吸収スペクトルを得ている。[47] 彼等は、酸素効果等からⅦ）の機構によるものであることを主張している。ペリレンでは、二光子吸収によるところのペリレンカチオンの吸収スペクトルが得られている。[48] この場合においては、Ⅱ）の機構が考えられている。ところが、230nmより短波長の光励起によっては、アセトニトリル溶液において、一光子吸収によってイオン化することが最近明らかにされた。[49] しかし、347nmの波長の一光子励起によってイオン化する例は見い出されていない。

我々は、比較的小さなイオン化ポテンシャルであると考えられるフェノチアジン及び、第三章で述べたDPPDにおいては、アセトニトリル溶媒中で、一光子吸収によってイオン化することを見い出した。これらの化合物は、溶媒の極性が小さくなると、一光子吸収によってイオン化しなくなる。

第二節　二、三の芳香族化成物の有機溶媒中における光イオン化

§1.　実　験

光電流の光強度依存性の実験は、第二、三章で述べた方法とまったく同様である。ピレン、ペリレンは、chromatograph と zone-melting を繰り返すことによって精製した。フェノチアジンは、エタノールで再結晶を繰り返し精製した。アセトニトリルは、五酸化リンで数回還流し、炭酸カルシウムを加えて分留したものを用いた。

ＴＨＦは、スペクトル用試薬（Merck spectrograde）をそのまま用いた。

すべての溶液は、低温凍結――排気――昇温融解を繰り返すことによって完全に脱気した後に測定した。測定は室温においてなされた。

§2.　実験結果及び考察

ここでは比較的イオン化ポテンシャルが小さいと考えられるＤＰＰＤ、フェノチアジン分子及び、芳香族炭化水素のピレン、ペリレン分子をとりあげた。溶質分子と溶媒分子との等別な相互作用の有無を調べる為に基底状態における吸収スペクトルを測定した。その結果吸収スペクトルに変化をもたらすほどの相互作用は観測されなかった。

アセトニトリルを溶媒とした場合の光電流の尖頭値の光強度依存性の結果が、図（４－１）に示されている。もちろん、我々は、溶媒のみにおける光電流も合わせて測定したが、溶媒が加わっている系に比較して無視し得る大きさであった。図（４－１）によれば、ＤＰＰＤとフェチアジンの場合は一光子吸収によってイオンが生じていることが理解される。ところが、ピレン、ペリレンの場合においては、一光子吸収によってはイオン化した状態は生じ得ず、二光子吸収によってのみイオン化していることが知られる。一光子吸収による光イオン化の機構としては、（４.5）式において考えられている"semi-ionized state"(M^+)的な状態を通じてイオン化しているのではないかと考えられる。ＤＰＰＤのケイ光寿命は、７ｎ秒と、レーザーパルスに比べて短いために、光電流の立ち上がりの面からではＤＰＰＤ分子のイ

オン化が、ＤＰＰＤの最低励起一重項状態からのイオン化であるが、または、励起フランク－コンドン状態からのイオン化であるかの区別はできない。ＤＰＰＤ分子のＤＰＰＤカチオンラジカルから生成する酸化生成物の量子収率と、ＤＰＰＤのケイ光の量子収率に対する溶媒効果の実験[41]によれば、ＤＰＰＤカチオンラジカルの生成は、ＤＰＰＤのケイ光状態からではなく、励起フランク－コンドン状態から生じている可能性がある。すなわち、Ⅷ）の機構として次のものが考えられる。

$$M \xrightarrow{h\nu} M^{\dagger} \longrightarrow M^{\dagger} \longrightarrow M^{+} + e^{-} \qquad (4.8)$$

ここでＭは、励起フランクーコンドン状態を表わす。

ピレンあるいはペリレンにおいて、実験的に溶存酸素が存在している系と、完全に脱ガスした系における光電流の大きさを比較したが、ほとんど変化が見られない。このことから、励起三重項、励起一重項が再び３４７ｎｍの光を吸収して、イオン化状態へ励起されて、イオンが生成しているのではないと考えられる。すなわち、一番可能性のある機構としては、Ⅶ）の機構の、同時に二個の光子を吸収する二量子吸収によってただちにイオン化状態へ励起される機構である。

溶媒の誘電率 ε が小さくなり、イオンラジカルの溶媒和安定化エネルギーが小さくなると考えられるＴＨＦを溶媒とした場合の、光電流の光強度依存性の結果が図（４－２）に示されている。もちろん、ε の大きなアセトニトリル溶媒において、二光子吸収によってのみイオン化しているピレン及びペリレンは、ＴＨＦ溶液においても二光子吸収によってのみイオン化している。ところが、アセトニトリル中においては、一光子吸収によってイオン化するＤＰＰＤ及びフェノチアジンは、ＴＨＦ溶液においては、もはや一光子吸収によってはイオン化しなくなっている。このＤＰＰＤ，フェノチアジンのＴＨＦ溶液における二光子吸収によるイオン化は、図（４－２）により明らかである。このようなイオン化に対する溶媒効果の実験結果は極めて興味あることである。

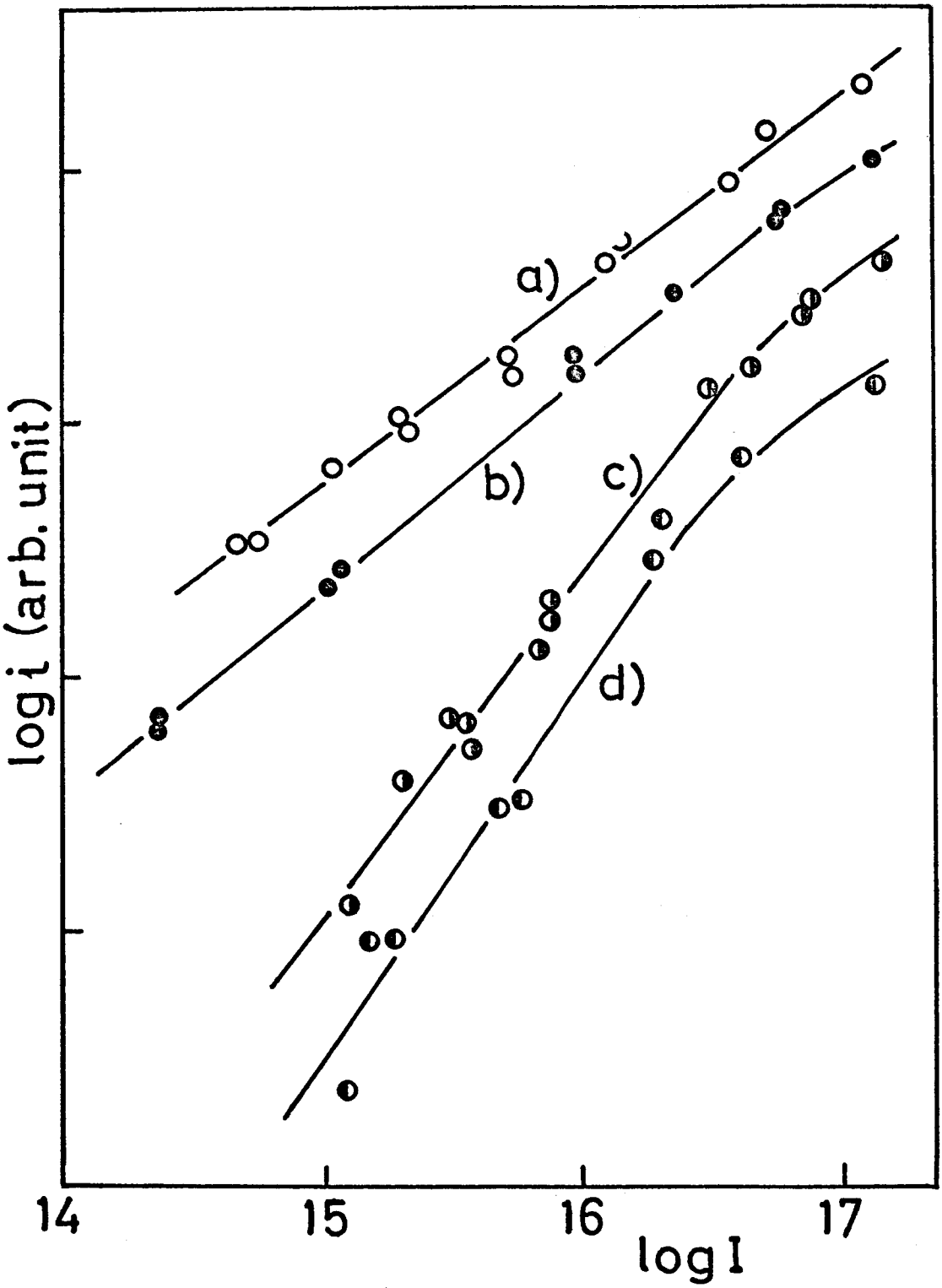


図４－１　　アセトニトリル溶液における光電流尖頭値の励起光強度依存性
a）フェノチアジン　b）DPPD　c）ピレン　d）ペリレン

ガス中における場合と異って、液体中における有機分子の光イオン化の問題は、溶媒の極性を無視しては考えられない。イオンラジカル，電子の溶媒和による安定化は、溶媒によって著しく異り、有機分子のイオン化に対するエネルギーが変化させるものと考えられる。

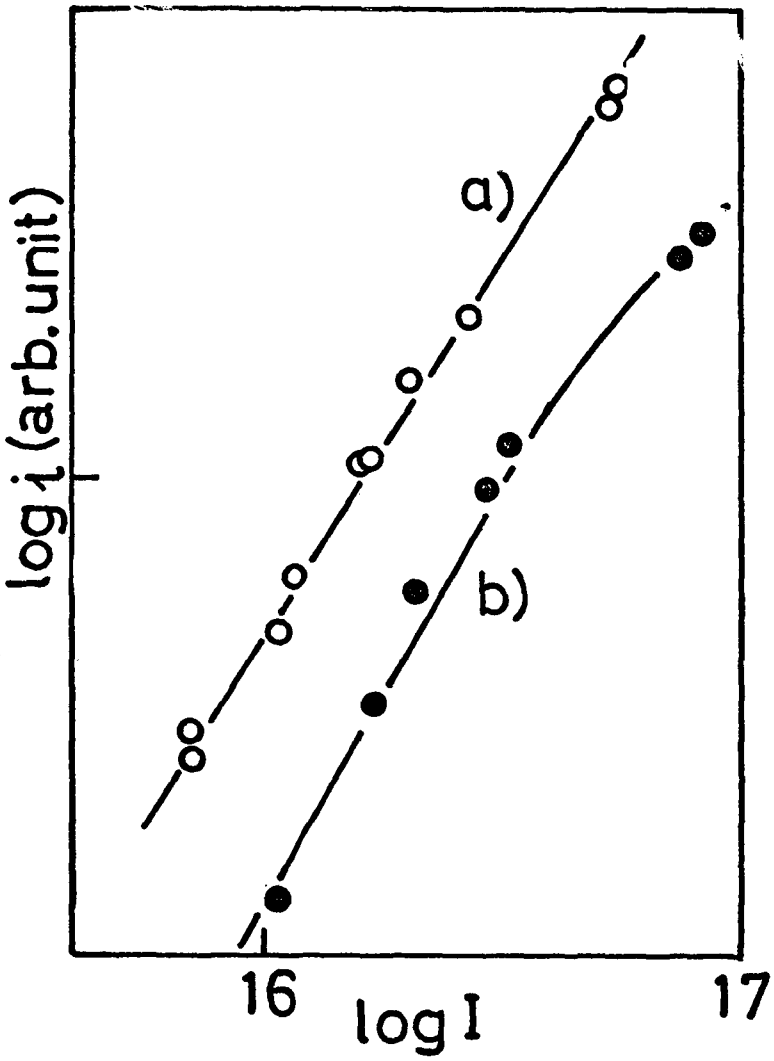


図４－２　　ＴＨＦ溶液における光電流尖頭値の励起強度依存性

a）　フェノチアジン

b）　ＤＰＰＤ

文　献

(1) H. Leonhardt, A. Weller, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials" ed. by H. P. Kallman, G.M. Spruch, P 74, John Wiley, New York, (1962).

(2) H. Leonhardt, A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 791, (1963).

(3) N. Mataga. T. Okada, N. Yamamoto, Chem. Phys. Lett., 1, 119, (1967)

(4) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer, A. Weller, J. J. Chem. Phys., 47, 1184, (1967).

(5) H. Knibbe, D. Rehm, and A. Weller, Ber. Bunsenges. Chem., 72, 257, (1968).

(6) T. Okada, H. Oohari, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2750, (1970).

(7) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, No3, (1972). in press

(8) Y. Taniguchi, N. Mataga. Chem. Phys. Lett., in Pres.

(9) H. Masuhara, M. Shimada, N. Tsujino and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3310, (1971).

(10) K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 8, 108, (1971); Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3287, (1971).

(11) J. O. M. Bockris and A. K. N. Reudy, "Modern Electrochemistry", vol.1, Plenum Press, New York, (1970).

(12) R. Patashnik, C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi and A. Weller, J. Chem. Phys., 55, 5344, (1971).

(13) H. Knibbe, D. Rehm, and A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 257, (1968).

(14) P. Balk, G.J. Hoijtink and J. W. Schreurs, Rec. Trav. Chim., , 76, 813, (1957); G. J. Hoijting and P. J. Zandstra, Mol. Phys., 3, 371, (1960).

(15) unpublished results by T. Okada, H. Matsui and N. Mataga.

(16) unpublished results by T. Okada, N. Mataga.

(17) E. S. Pysh and N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124, (1963)

(18) C. R. Goldschmidt, R. Potashnik and M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., 75, 1025, (1971)

(19) H. Masuhara, N. Tsujino and N. Mataga, Chem. Phys. Lett., in Press.

(20) unpublished results by T. Okada and N. Mataga.

(21) H. Scott, G. A. Miller and M. M. Labes, Tetrahedron Lett., 17, 1073, (1963)

(22) 総論として

a) S. Tazuke, Adv. Polymes Sci., 6, 321, (1969);
有機合成化学, 27, 15, (1969)

b) M. Hatano, 化学と工業, 23, 133, (1970)

c) L. P. Ellinger, "Advances in Macromol. Chem." vol.1, Academic Press, London & N. Y. (1968) 等多数ある
等多数ある。

(23) L. P. Ellinger, Polymer, 5, 559, (1964)

(24) 田附, 有機合成化学, 27, 507, (1969)

(25) S. Tazuke, M. Asai, S. Ikeda, and S. Okamura, Polymer Lett., 5, 453, (1967)

(26) M. Shimizu, K. Tanabe, K. Toda, Y. Shirota, S. Kusabayashi and H. Mikawa, Chem. Comm., 1628, (1970)

(27) S. Tazuke et. al., J. Polymer Sci. A-1, 7, 851, (1969); ibid, 6 1809, (1968); Memories Fac. Eng. Kyoto Univ., 30, part 3, 345, (1968)

(28) 城田, 河合, 山本, 三川, 坪村, 日本化学会第24年会(1971)発表

(29) 多田，清水，城田，艸林，三川，電荷移動錯体討論会（１９７０）発表

(30) "実験化学講座"続１１巻，Ｐ４４４，（１９６５）丸善

(31) unpublished data by T. Shida

(32) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, Chem. Lett. 投稿中

(33) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, to be published.

(34) Y. Taniguchi. A. Miyoshi, N. Mataga, H. Shizuka and T. Morita, Chem. Phys. Lett., 投稿用

(35) Y. Taniguchi, A. Miyoshi, N. Mataga, Bull. Chem. Japan 投稿中

(36) D. F. Evans, J. Chem. Soc., 345 (1953); 1351, 3885, (1957) ; 2753, (1959); 1735, (1960).

(37) H. Tsubomura and R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 82 , 5966, (1960)

(38) H. Ishida, H. Takahashi, H. Sato and H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., 92 275, (1970)

(39) M. Hori, H. Itoi and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 43 , 3765, (1970)

(40) H. Linschitz, M. Ottolenghi and R. Sensasson, J. Am, Chem. Soc., 89 , 4592, (1967)

(41) H. Shizuka, Y. Sawaguri and T. Morita, Bull. Chem. Soc. Japan, 45 , No.1, (1972) in press.

(42) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中

(43) M. Ottolenghi, Chem, Phys. Lett., in press.

(44) H. Tsubomura, N. Yamamoto, K. Kimura, T. Sato, H. Yamada, M. Kato, G. Yamaguchi and Y. Nahato, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 , 2021, (1965)

(45) N. Yamamoto, Y. Nakato and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 , 2003, (1966)

(46) N. Yamamoto, Y. Nakato and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40 , 2480, (1967)

(47) J. T. Richards, G. West and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 74 , 4137, (1970)

(48) K. Kawai, N. Yamamoto and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 43 , 2266, (1970)

(49) K. H. Grellmann and A. R. Watkins, Chem. Phys. Lett., 9 , 439, (1971)

謝　　辞

最後ではありますが、本研究にあたり、御指導、御協力いただきました多くの方々に御礼申し上げます。

終始御指導いただきました、又賀昇教授に深く感謝いたします。

毎日の実験の中で、共同研究者として協力して下さった、二科安三氏、三好明氏に御礼申し上げたいと思います。

また、実験の指導、助言をしていただいた、岡田正助手、増原宏氏を初め、又賀研究室の皆様方に御礼申し上げます。

研究を始めるにあたり試料の提供ならびに助言をいただきました、京大工学部、田附重夫氏、群馬大工学部、閑春夫氏にあわせて感謝いたします。