

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	谷 口 彬 雄
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2556 号
学位授与の日付	昭和47年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	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
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

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中における分子の挙動は、気体の場合とは異なり、溶媒の性質に大きく影響される。Q-スイッチルビレーザの第二高調波を励起光として n 秒領域の光電導度測定と吸収測定によって、二、三の有機分子の溶液中における電子移動の動的挙動を研究した。

励起芳香族炭化水素とアミンとの相互作用による電子移動過程については、以前より多数の研究がなされているが、解離したイオンラジカルは、溶媒の誘電率が小さく、exciplex のケイ光がかなり強い場合においても生成している。また、その生成は、一部は exciplex のケイ光状態を通じてであるが、主には、電子移動直後より、exciplex のケイ光状態への緩和過程と同時に生成している事を明らかにした。また、光励起によって重合する事が知られている N-ビニルカルバゾール-電子受容体系においても同様にビニルカルバゾールカチオンラジカルが生成している事を吸収スペクトルから直接的に証明した。

芳香族アミンのケイ光が酸素分子によって消光される事は周知の事である。ところが、その機構については必ずしも明確にされていたとは言えない。この研究において、シクロヘキサンの様な誘電率の小さい溶媒においては、励起芳香族アミンから酸素分子への電子移動によって、接触イオン対が生じる事が明らかにされた。溶媒がアセトニトリルになると、それらの接触イオン対は、解離したイオンラジカルとなる。

さらに、芳香族化合物の有機溶媒中における光イオン化については、極性の大きなアセトニトリル溶媒中において、イオンの溶媒和エネルギーによる安定化の為に、フェノチアジン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン等は 347nm 励起光の一光子吸収によってイオン化する事を見出した。溶媒が THF になると、これらの分子は、もはや一光子吸収によってはイオン化しなくなり、溶液中におけるイオン化に対し溶媒の極性が大きく影響している事を示している。

論文の審査結果の要旨

exciplex は多くの有機化合物の光反応で広く用いられている概念であるが、本論文はそれについての基礎的研究である。exciplex けい光の収率と寿命に対する溶媒の極性の影響に関する説明として、

(1)溶媒に誘起された構造変化、(2)encounter collision に際して ion radical の生成と exciplex の生成が同時に起る。と考えられていたが、本研究では、ion radical の生成・消滅過程を直接的に種々の溶媒中で観測することによって(2)の考え方の妥当性を明らかにした。また、ion radical の生成は大部分、exciplex の生成以前に速い過程で起り、exciplex 状態を経る ion radical の生成はごくわずかであることを初めて明らかにした。これは有機化合物の光反応初期過程の解明に対する重要な貢献である。次に exciplex 系の問題に関連して、ビニルカルバゾールの光電荷移動重合反応初期過程について調べ、励起一重項ビニルカルバゾールと電子受容体の encounter collision に際して ion radical が生成することをはじめて明確に示した。以上の結果は学位論文としての価値あるものと判断する。