

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

谷口林雄

[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',N'ーテトラメチルーPーフェニレンジアミン(TM PD)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 動反応の裕媒効果と、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ー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ー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、347 mm 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。

(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
	— 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
第二節	ピレンーN,Nージメチルアニリン系における
	イオン解離の密媒効果
第三節	イオン解離の機構
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
第一節	N ービニルカルバゾールのカチオン重合 4 4
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-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 -エチルカルバゾー
	ルの有機密媒中におけるカチオン生成 61
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ォン対の生成 70
第一節	ジフエニル-P-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

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	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	7	3
-----------	---	---	---

- 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ーN,Nージメチルアニリン(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。

- 5 -

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 $^{(3,4)}$ これらのビレンーDMA, アントラセンーN,Nージエチルアニソン(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ー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。

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

このスキームによると、ケイ光量子収率ヵは

$$\eta = \frac{k_f}{k_f + k_i} \tag{1.1}$$

となり、寿命では

$$\tau = \frac{1}{\mathbf{k}f + \mathbf{k}_{1}} \tag{1,2}$$

-6-

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、

 $\eta = k_f \tau c b$ 、 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 に除して、 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)

$${}^{1}A^{*} + D \rightarrow {}^{1}A^{*} \cdots D \stackrel{k_{c}}{\searrow} (A^{-} \cdot D^{+})_{g}$$

$$A_{g}^{-} + D_{g}^{+} \leftarrow A_{g}^{-} \cdots D_{g}^{+} \stackrel{k_{k_{g}}}{\longrightarrow} \bigvee_{f}^{k} \stackrel{k_{k_{1}}}{\longrightarrow} (1, 3)$$

$${}^{3}A^{*} + D \qquad A + D$$

ここで $(A \cdot D^{+})_{s}$ が exciplex である。 そこで、ケイ光収率と寿命は

$$\eta = \frac{k_{f} k_{c}}{(k_{c} + k_{q}) (k_{f} + k_{i} + k_{q'})}$$
(1,4)

$$\tau = \frac{1}{\frac{k_{f} + k_{i} + k_{q'}}{k_{f} + k_{i} + k_{q'}}}$$
(1,5)

となる。

 $r イ 光収量は寿命に比して <math>k_f \cdot k_c / (k_c + k_q)$ 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、ビレ ンー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

§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

||) 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(開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347 nm 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694 nm 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15~20 n秒で 出力は、約2×10¹⁷ photons/pulse (347 nm)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347 nm 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、9mm×10mmのニッケ ル板あるいは、白金板を7mm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、2KH₂から150MM₂ 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

- 10 -

この測定の電気回路全体の時定数(time constant)は、500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、レーザーバ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 $\binom{9}{2}$ 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、キャノンガス中での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、 N₂ 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。

ビレンは chromatograph と zona – 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
- (四) 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、低温連結-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。

$$i(t) = \sum_{j} Z_{j} e n_{j}(t) \mu_{j} E_{eff}$$
(1,6)

ここで、 $Z_j e$, μ_j , $n_j(t)$ は、それぞれ」 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 e とすれば、外部印加電場 E_{app} と次の関係 にある。

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

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

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

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 種々の容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 n 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、一応現段储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)×η×ε 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。

-16-

§ 3 結果および議論

ピレンーDMAー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,ビ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/4 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、347 nm バ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)にピレンー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(Py) 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、

 $\frac{1}{a} = Kt + 6$ (K,C:定数) (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) ビリジン溶液: 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 ピレンーDMA-アセトン系におけるイオンの減衰過程 a)光電流 b)493nm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、 滅衰は μ 秒領域まで ゆっくりした滅衰を示すので、 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ビ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、 ビレンーDM A - 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、ピレンーDMA - 溶媒系の光電流のみならず、ビレ ンー溶媒系,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、ビ レンーDMA - 溶媒系と比べて著しく小さな量である。ところが、ピレンー 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 多の大きさである。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、 熔媒が、アセトン,ビリジンでは約10多,塩化メチレンでは30多,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%とほご同じ程 度になる。これらの結果は、ビレン - DMA - 溶媒系の光イオン化の方が、 ビレン - 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 ピレンー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

ピレンー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、ピレンー溶媒系における基本的な点を述べておく。ピレンー 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、ピレンー溶媒系のイオン化は、励起ピレンとDMAのencounter co-11ision 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、励起ビレンと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_{α}^{*})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重の値(1/2)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 起ビレンと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、ビレンアニオンラ 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、ビレン-DMAexciplex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ブロットすると、図(1-11)に示されているよう

-24-

Solvent	E	$\Delta F(HE)$	$\Delta F(\bar{A_{S}}^{-} D_{S}^{+})$	$\Delta F(A_{s}^{\dagger} D_{s}^{\dagger})$) 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	0.32	0.30	0.15
Methylethyl ketone	18.5	3.03	2.86	2.97	0.22	0.21	0.10
Pyridine	12.3	3.03	2.92	3.68	0.12	0.1	0.055
Ethylene chloride	10.4	3.Ò4	2.95	3.15	0.019	0.014	0.0070
Methylene chloride	9.08	3.04	2.98	3.20	0.014	0.010	0.005 ₀
Chlorobenzene	, 5.62	3.00	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… D⁺_s):イオン対状態の自由エネルギー
 - △F(As+Dt):解離したイオン状態の自由エネルギー
 - I': 観測されたイオンの相対濃度
 - It: 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-n+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。<math>exciplexは、n-n+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-ジェチルアニリン(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ーDMAー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。excivlex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, ベリレン,テトラセン,コロネンーDEAー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、比較的速い滅衰を 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、アントラセンーDMAーアセトニ 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、ピレンーDMA-アセトニトリル系におけるイオン生成の量子収 率は Q5,アントラセンーDMA-アセトニトリル系におけるそれはQ3 と いう値が得られた。アセトニトリル俗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-

-2 8-



図1-12 吸収の減衰曲線

- a) ビレンーDMA-アセトニトリル系における719nmのビ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714nm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Q04⁽¹³⁾という値と比べるとIO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、溶媒のをが減少するにつれて極端に減少する。しかし、 6 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、 6 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與味あることである。

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、 $\triangle F(HB)$ 、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。 $\triangle F(HB)$ は次の関係式によって求めた。

 $\Delta F(HE) = \Delta F(A^* + D) + \Delta F_{c}(\varepsilon)$ (1,10) ここで、 $\Delta F(A^* + D)$ は、ビ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、 $\Delta F(\varepsilon)$ 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。 $\Delta F_{c}(\varepsilon)$ の評価は、 次式によって行なわれた。

$$\triangle F_{c}(\varepsilon) = \triangle F_{c}(n - \langle \mp \forall \rangle) - \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0.186\right) \frac{\mu_{c}^{2}}{a^{3}} \quad (1, 11)$$

(1,11) 式における第一項は、 $\mu - n + \forall \vee R$ 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-0066 ev⁽¹⁵⁾という値が 得られている。そして、第二項は、誘電率 e の密媒と $n - n + \forall \vee$ 密媒にお ける exciplexの密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 光ッフトの容媒効果の式

$$h c \widetilde{\nu}_{f} \approx -\left(\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} - \frac{n^{2}-1}{2n^{2}+1}\right) \frac{\mu_{c}^{2}}{a^{3}}$$
 (1,12)

より実験的に求められ、 Q8 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。

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

 $\Delta F(A_{s}^{-} \cdots D_{s}^{+}) = (E^{+} - E) - (e^{2} < R_{o}) + \Delta F_{s}$ (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 電位とビレン分子の違元電位との差である。この値は、ボーラログラフによ 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_{o} 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_oとしては 7 Å を仮定 した。第三項は、誘電率 8 7 5 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 e の溶媒中におけるそれとの差である。そして、 ΔF_{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 $R_+ \approx R_- \approx 85$ A と仮定して計算を行なった。

最後 $(\land F(\land [+D]))$ の値は次式で求められる。

$$\triangle F (A_{g} + D_{g}^{+}) = \triangle F (A_{g}^{-} \cdots D_{g}^{+}) + e^{2} / \epsilon R_{0} \qquad (1, 15)$$

計算された△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 L と計算された△Fの e に対する関係は、図(1-13)に示しておいた。 この図において、 L の値は、 容媒の e によって大巾に影響されていることが わかる。 L の値は、 e 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 $\left(A_{g}^{-} \cdots D_{g}^{+}\right)$ 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。

$$A^{*} + D \rightleftharpoons A^{*} \cdots D \rightleftharpoons A_{g}^{-} \cdots D_{g}^{+} \rightleftharpoons A_{g}^{-} + D_{g}^{+}$$
(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····D_s), (c) △F(A_s+D_s), (d) △F(A+D), (e) I

ところが、 $\epsilon \approx 10$ くらいのところでは、 $\triangle F(A_s^- + D_s^+) \land \triangle F(A_s^- \cdots D_s^+)$ 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ベアーの "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 e の大きい溶媒においては exciplex のケイ光寿命は、レーザーバ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 e の小さな熔媒においては、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。これらの困難を完服し 得る熔媒としては、ビリジンがあり、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、アントラセンー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)ピレンー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 アントラセンー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) アントラセンー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。

$$\int_{0}^{t} \mathbb{P}(t') \left[1 - \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} \right] dt' \qquad (1,18)$$

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、ピレンーDMA系においては33n秒,アントラセンー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ー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。 "nonrelaxed" 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 ED A 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 アントラセンーD M A ービリジン系の光電流 減衰曲線(a)と、 光電流の逆数と時間 t との関係(b)

ピレンー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、溶媒の誘電率を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、熔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と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 e 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、溶媒和したイオンベアー A. ... Dt 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 は、exciplexのケイ光寿命は、溶媒が、n ー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、 $\Delta F(A_a^{-} \cdots D_a^{+})$ の値は、 $\mathbb{Q}(1-9)$ 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

-39-

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。

$$A^{*} + D \rightleftharpoons A^{*} \cdots D \qquad (A^{-} \cdots D^{+})^{*}$$

$$(1, 19)$$

$$s \text{ olvent} \rightarrow A + D, \quad A^{*} + D$$

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。

$${}^{1}A^{*} + D \rightleftharpoons {}^{1}A^{*} \cdots D \rightleftharpoons {}^{1}(A^{-} \cdots D^{+})$$

$$\downarrow \qquad \longrightarrow {}^{3}A^{*} + D$$

$$\downarrow \qquad \longrightarrow {}^{2}A_{g}^{-} + {}^{2}D_{g}^{+} \qquad (1, 20)$$

$${}^{1}(A^{-} \cdot D^{+})^{*} \checkmark$$

ここで $(A^- \cdots D^+)$ は、電子移動直後における "non-relaxed" 状態 であり、 $(A^- \cdot D^+)^*$ 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)ーベンゼン錯体の励起一重頃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 Q1, アセトンにおいては Q035, ジクロルエタンではQ001 である。 表(1-1)に示されているピ レンー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 少の割合はほぶ一致しているにもかかわらず、絶対量は、ピレンーDMA系 の方が約5倍大きな直となっている。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與味ある事実である。

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

〔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V CZカチオンラジカルの生成が観測された。またnーヘキサンのような誘電 率の小さな溶媒においては、VCZ、ECZの励起ー重項状態の吸収が観測 された。

との章に関連した投稿論文は、文献32.33である。

第一節 N-ビニルカルバゾールのカチオン重合

N-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 (onomer) + 0 (xident) \rightrightarrows M · 0 (C T complex) \rightrightarrows M · + 0 · -

$$M^{*+} + nM \to M_{n+1}^{*+}$$
 (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-CCl4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-CB_{r4}-ベン ゼン系で行なわれ、VCZ1×10⁻⁴M,CB_{r4}1×10⁻²Mの条件では、VC Z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CB_{r4}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(CTBand)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、EMM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秒フラッジ ュフォトリシスによってCVZ-Pー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ークロラニ ルの吸収帯を、また、電子供与性の溶媒中では、Pー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、かを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ークロラニ ルー溶媒の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)、及びテトラジア ノエチレン(TCNE)を用いた。またVCZー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ー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BCZ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ー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、ビ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ブで光強度をチェックするという 方法を用いた。直接レーザーバ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。 Ⅴ C Ζ ECZの濃度は特にことわらない限り共に10⁻³M/lとした。 その濃度にお いては、VCZ. ECZ共に1cmの角セルにおいて optical density(0. D)は約1.0 である。また電子受容体の濃度は、約10⁻²M/ とした。す べてのサンプルは、低温凍結ー排気ー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。

V C Z . E C Z は田附氏の精製された試料をそのまま使用した。 T C N B 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。 T C N E 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のケィ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⁾

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \tau_0 k [A]}$$
(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 1光の寿命、ては消光物質の濃度が〔A〕の時の寿命で、よは消光過程が encounter collisionにおいて実際に起こる確率を表わしている。但し ここではよ=1としている。その結果は、VCZ-TCNB-アセトントリ ル系で約1.5×10¹⁰ M⁻¹ sec⁻¹,VCZ-TCNE-アセトニトリル系で 1.3×10¹⁰ M⁻¹ scc⁻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10⁻³M/2 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)	$ au_{ extsf{F}}$ (nsec)
0	1 6.0
1×10^{-3}	1 3.2
4×10^{-3}	7.8
7×10^{-3}	5.8
1×10^{-2}	4.9

表2-1 VCΖ-TCNB-アセトニトリル系における

▼CZのケィ光寿命

TCNE(M/1)	$ au_{ extsf{F}}$ (nsec)
0	164
$1 \times 1 \ 0^{-3}$	1 5.0
5	
5×10	7.2
1×10^{-2}	5.4

表 2 - 2 VCZ - TCNE - アセトニトリル系における

▼CZ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-T CNE-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 ザーバ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。▼ CZ-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←S₁ 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, 620 nm,710 nm,780 nm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⁽⁸¹⁾と極めて良い 一致がみられることより、∇CZカチオンラジカルと帰属される。∇C2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滅衰である。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、接触ィ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

-50-





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 ECΖ-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





a)励起直後

b) 励起後200n秒

1



図 2 - 5 a) 図 2 - 4 と同じ系における 7 8 0 n m 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。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 $いない。また、<math>P_y$ - 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。

VC2カチオンラジカルの吸収スペクトルと、EC2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VC2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 VC2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 ー 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 7 6 5 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。





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、VC2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・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VC2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、VC2ーアセト ニトリルあるいは、VC2ー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、VC 2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、Tn \leftarrow T₁ 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、EC 2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 V C Z − 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



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、測定を行をった。VCZ-n-ヘキサン系及び、ECZ-n ーヘキサン系についての吸収スベクトルが、図(2-13)、図(2-14) に示してある。また、吸収極大付近620 nm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-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、VC Zカチオンラジカルの吸収スペクトルを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, ೬CZ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

-67-



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

- 68 -



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-ジフェニルー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,THP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ージフェニルー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-P-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、ケィ光、リン光の消光、光酸化反応、T←C 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 Linschitg 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) D P P D は励起状態で酸素分子と相互作用し 酸化されDPIにたる。閑らの研究は、定常光によるものであるが、DPP D-ジクロヘキサンの酸素溶存系において、DPI牛成の量子収率は、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(320~240 nm)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のケィ光の量子収率は、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、O2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-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、すをわち、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-排気-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←T₁ 吸収に より得ちれる励起三重項状態の寿命より求めた。DPPDの覆度は、約7× 10⁻⁴ mole/e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、シクロへキサン、 テトラハイドロフラン(THF)は、共にスペクトル用試薬(Morck 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(シクロへ キサン中では25℃ で、2.3×10⁻³M/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)のモヒリティは、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、上に述べた浴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 8 - 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1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、脱酸素系と大巾を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でおける0.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、347 nm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、

-78-



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。 - 1 8.5.7℃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ととを 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(Tn ← Ti 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) 700 nm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、主に二分子反応の波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

-81-



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 600 nmの吸収の減衰過程 a) 脱酸素系(1目盛 500 n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。吸収の〇・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50~70 n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€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 性の実験によらればならない。

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 8-11 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 クロへ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、T HF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 - 1 4 T H F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100 n秒の吸光度



図 3 - 15 シクロへ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/ C 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D PPDカチオンラジカルの牛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-重項状態からの電子移動であるかどうかは、DP PD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。

-94 --



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) $3.6 \times 10^{-4} M/\ell$, b) $9.7 \times 10^{-4} M/\ell$, C) $1.7 \times 10^{-3} M/\ell$ である。 -95-

$$D \longrightarrow D^{\dagger}$$

$$\downarrow \qquad \stackrel{O_2}{\longrightarrow} D^+ \cdots O_2^{-}$$

$$1_{D^{\ast}} \qquad \stackrel{hv}{\longrightarrow} D_{s}^{+} + e^{-} \longrightarrow D_{s}^{+} + e_{s}^{-} \qquad (3.1)$$

$$D \longrightarrow D^{\dagger}$$

$$\downarrow \stackrel{O_{2}}{\longrightarrow} D^{\dagger} \cdots O_{2}^{-} \qquad (3.2)$$

$${}^{1}D^{\sharp} \xrightarrow{3}D^{\sharp} \stackrel{h\nu}{\longrightarrow} D_{G}^{\dagger} + \Theta \xrightarrow{-} D_{g}^{\dagger} + \Theta_{g}^{\dagger}$$

ここで D^{*} は、 D P P D 分子の励起フランクコンドン状態を表わす。(8.1) (8.2) 式においては、酸素分子と励起 D P P D との相互作用によって、二光 子吸収による 1 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。

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〔0₂〕, a, bを定数とすれば次の 関係式が成立する。

$$-\frac{d(T)}{dt} = a(T) + b(T) [0_{2}]$$
(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 (C_{m})の実測値より、 a_{n} b は求められ、次の関係式が得られる。

$$\frac{1}{\mathcal{T}_{T}} = 1.2_{5} \times 10^{6} + 1.4_{0} \times 10^{10} [O_{2}] \qquad (3.5)$$

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/ 化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 接触ィ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 ベ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', 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

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

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

$$M \xrightarrow{hv} {}^{1}M^{*} \xrightarrow{hv'} M^{+} + \Theta^{-}$$
 (4.2)

- Ⅲ) 励起三重項同志の二分子反応における電荷移動
 ⁸M* + ³M* → M⁺ + M⁻ (又はM⁺ + M + θ⁻)
 (4.3)
- VI) 最低励起一重項状態の光励起によるイオン化 $M_{M}^{hy} M^{*}_{M}^{hv} M^{+} + e^{-}$ (4.4)
- V) "semi*ionized state"(M+)の光励起によるイオン化 M_hy ${}^{M}_{M} \xrightarrow{} M^{+}_{M} M^{+}_{M} + e^{-}$ (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→→M⁺ + M⁻
 (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

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

WI) "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、ビレン、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、ビレン 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WI)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、 280nm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、347 nm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 シン及び、第三章で述べたDPPDにおいては、アセトニトリル容媒中で、 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は である。ビレン、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、芳香族炭化水素のビレン、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、容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、ビレ ン、ベ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、7 n秒と、レーザーバル 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、 D P P D 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。 D P P D 分子のD P P D 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、 D P P D のケイ光の量子収率に対する容媒効果の実験⁽⁴¹⁾によれば、 D P P D カチオンラジカルの生成は、 D P P D 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。すたわち、 W) の機構として次のものが考えられる。

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

ここでMは、励起フランクーコンドン状態を表わす。

ビ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、 完全に脱カ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。

密媒の誘電率 € が小さくなり、イオンラシカルの密媒和安定化エネルギー が小さくなると考えられる T H F 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、 € 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ビレン及びペ リレンは、T H F 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 D P P D 及びフェノチアシンは、T H F 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D P P D,フェノチアシンのT H F 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 -103-

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、容媒の極性を無視しては考えられない。イオンラシカル,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
- H. Leonhardt, A. Weller, "Juminescence 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., <u>67</u>, 791, (1963).
- (3) N. Mataga. T. Okada, N. Yahamoto, Chem. Phys. Lett., 1, 119, (1967)
- (4) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer, A. Weller, J. J. Chem. Phys., <u>47</u>, 1184, (1967).
- (5) H. Knibbe, D. Rehm, and A. Veller, Ber. Bunsenges. Chem., <u>72</u>, 257, (1968).
- (6) T. Okada, H. Oohari, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>43</u>, 2750, (1970).
- (7) Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, Bull. Chem.
 Soc. Japan, <u>45</u>, 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, <u>44</u>, 3313, (1971).
- (10) K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamenaka, Chem. Phys. Lett., <u>8</u>, 108, (1971);
 Bull. Chem. Soc. Japan, <u>44</u>, 3287, (1971).
- (11) J. O. M. Bockris and A. K. N. Eeudy, "Modern Electrochemistry", vol.1, Plenum Press, New York, (1970).
- (12) R. Patashnik, C.R. Goldschmidt, M. Ottolenghi and A. Weller, J. Chem. Phys., <u>55</u>, 5344, (1971).
- (13) H. Knibbe, D. Rehm, and A. Weller, Ber. Eunsenges. Phys. Chem., <u>72</u>, 257, (1968).
- (14) P. Balk, G.J. Hoijtink and J. W. Schreurs, Rec. Trav. Chim., <u>76</u>, 813, (1957); G. J. Hoijting and P. J. Zandstra, Nol. Phys., <u>3</u>, 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 H. Ottolenghi, J. Phys. Chem., <u>75</u>, 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. N. Labes, Tetrahedron Lett., <u>17</u>, 1073, (1963)
- (22) 総論として
 - a) S. Tazuke, Adv. Polymes Sci., <u>6</u>, 321, (1969); 有機合成化学, <u>27</u>, 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, <u>5</u>, 559, (1964)
- (24) 田 附 , 有 機 合 成 化 学 , <u>27</u>, 507, (1969)
- (25) S. Tazuke, M. Asai, S. Ikeda, and S.Okamura, Polymer Lett., <u>5</u>, 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. Bataga, Chem. Lett. 投稿中
- (33) Y. Taniguchi, Y. Nishina and ". Mataga, to be published.
- (34) Y. Taniguchi. A. Miyoshi, H. Mataga, E. Shizuka and T. Morita, Chem. Phys. Lett., 投稿用
- (35) Y. Taniguchi, L. Niyoshi, N. Mataga, Bull. Chom. Japan 投稿及中
- (36) D. F. Evans, J. Chem. Soc., 345 (1953);
 1351, 3885, (1957); 2753, (1959); 1735, (1960).
- (37) II. Tsubomura and R. S. Aullilen, J. Am. Chem. Soc., <u>82</u>, 5966, (1960)
- (38) H. Ishida, H. Takahashi, H. Sato and E. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., <u>92</u> 275, (1970)
- (39) M. Hori, H. Itoi and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>43</u>, 3765, (1970)
- (40) H. Linschitz, M. Ottolenghi and E. Bensasson, J. Am, Chem. Soc., <u>89</u>, 4392, (1967)
- (41) H. Shizuka, Y. Sawaguri and T. Morita, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>45</u>, No.1, (1972) in press.
- (42) Y. Taniguchi, Y. Nishina and H. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中
- (43) M. Ottolenghi, Chem, Phys. Lett., in press.
- (44) H. Tsubomura, N. Yama loto, K. Kimura, T. Sato,
 H. Yamada, M. Kato, G. Yamaguchi and Y. Nahato,
 Bull. Chem. Soc. Japan, <u>38</u>, 2021, (1965)

- (45) N. Yamamoto, Y. Nakato and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>39</u>, 2003, (1966)
- (46) N. Yamamoto, Y. Nakato and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>40</u>, 2480, (1967)
- (47) J. T. Richards, G. West and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., <u>74</u>, 4137, (1970)
- (48) K. Kawai, N. Yamamoto and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>43</u>, 2266, (1970)
- (49) K. H. Grellmann and A. R. Watkins, Chem. Phys. Lett., <u>9</u>, 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 カ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。

-111 -