

氏名・(本籍)	むら いた しげ お 村 田 重 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 3 0 1 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 3 月 2 4 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	アズレン誘導体の異常けい光
論文審査委員	(主査) 小 泉 正 夫 教授 中 島 威 教 授 助 教授 国 分 決

論 文 目 次

- 第Ⅰ章 序 論
- 第Ⅱ章 種々のアズレン誘導体のけい光収量
- 第Ⅲ章 総括的考察

論文内容要旨

第 I 章 序 論

有機化合物の発光について「ある多重度のうちで発光する電子状態はその多重度のうちの最低の励起状態である」という経験則 (Kasha の法則) があり, 大部分の物質について成立することが知られている。この法則に対する例外として最初に見出されたのがアズレンである。アズレンは第 2 励起状態からけい光を出す, これは前述の意味で「異常けい光」とよばれている。このようなけい光はいくつかのアズレン誘導体でも見出されている。

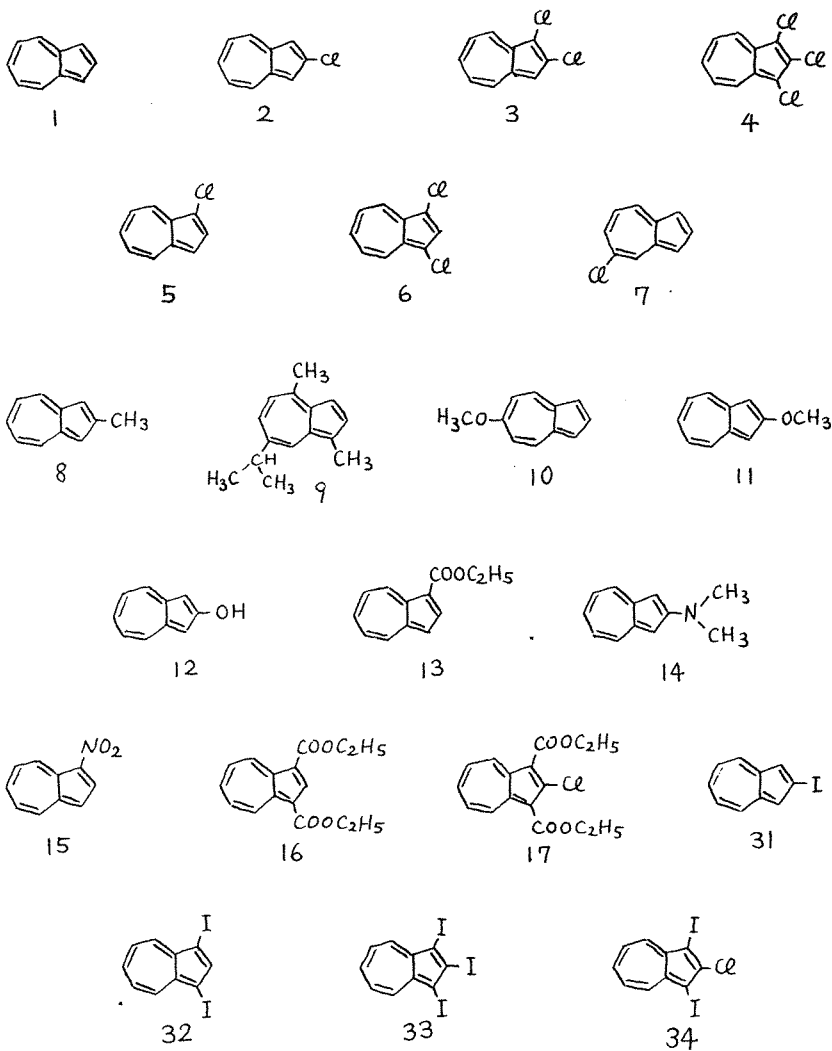
この異常性の原因については理論的にも多くの研究が行なわれ, 第 1 励起状態 S_1 と第 2 励起状態 S_2 とのエネルギー差 ΔE が大きくて ($\approx 14 kK$) $S_2 \rightsquigarrow S_1$ の internal conversion がおこりにくくなっているのが原因であると考えられている。しかしこのことは実験的には確かめられておらず, かえってそれを否定するような結果も報告されている。また S_2 からの無輻射的な失活で internal conversion と intersystem crossing の割合についてはまったく不明である。

本研究ではアズレンのけい光の異常性にとって ΔE が大きいことが重要な原因であることを実験的に示した。また S_2 からの無輻射遷移の速度定数が ΔE が減少すると指数関数的に増加することから, S_2 からの無輻射遷移は主として S_1 への internal conversion であると結論した。そのほか S_1 への internal conversion について若干考察した。

第 II 章 種々のアズレン誘導体のけい光収量

アズレンのけい光収量は室温のシクロヘキサン, メチルシクロヘキサン, n -ヘキサン, ベンゼン中で実験誤差の範囲内で一定 (それぞれ 0.031, 0.032, 0.030, 0.030) である。このことはアズレンのけい光収量はこれらの溶媒中では溶質の性質 (アズレン) により規定されているということを示しているものと考えられる。そこで次に示す化合物のけい光収量を室温のシクロヘキサン溶液中で測定した。これらの化合物のうち 15, 32, 33, 34 を除いて S_2 からのけい光が観測された。けい光収量 Φ_f その他の量を表に示した。 E_{s_1} , E_{s_2} はそれぞれ S_1 , S_2 のエネルギーで吸収スペクトルの 0-0 バンドの波数である。 Φ_f はたとえば化合物 1, 5, 6 について $6 > 5 > 1$ となっており, 重原子効果からの予測と逆である。 Φ_f は置換基の数や種類に関係なく ΔE の減少とともに減少している (表, 図 1)。このことから ΔE が大きいことが異常けい光の重要な原因であることがわかる。化合物 32~34 はヨウ素による重原子効果あるいは反応があるためにはずれたと考えられる。

Φ_f と ΔE の相関がよいことは S_2 からの無輻射遷移では S_1 への internal conversion が支配的であることを示しているものと考えられる。これを詳しく調べるために無輻射遷移の速度定数 $k_d (= k_{ic} + k_{isc}, k_{ic}, k_{isc}$ はそれぞれ internal conversion と intersystem crossing の速度定数) を計算した。

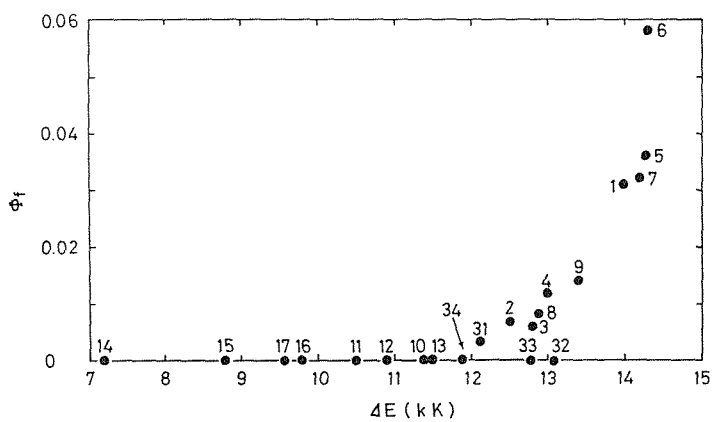


$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_d} \quad k_d = k_f \left(\frac{1}{\Phi_f} - 1 \right)$$

けい光の速度定数 k_f を strickler-Berg の式で計算したところ、アズレンについて Φ_f とけい光寿命 τ から計算した値の $1/0.65$ になった。そこで他の化合物についてもこの式からの値を 0.65 倍した。 k_d は ΔE の減少とともに指数関数的に増加する(表, 図 2)。また Φ_f と ΔE よりもさらに相関がよくなっており、 k_d が主として k_{i0} で決まっているという予想を裏付ける。

芳香族化合物の $T_1 \sim S_0$ の無輻射遷移の速度定数がエネルギー差の減少とともにほぼ指数関数的に増加することが知られている。これはエネルギー差の変化による速度定数の変化が主として Franck-Condon 因子の変化によるものだからであり、したがって internal con-

化合物	E_{s1} (kK)	E_{s2} (kK)	ΔE (kK)	Φ_f	$k_f \times 10^{-7}$ (sec ⁻¹)	$k_d \times 10^{-8}$ (sec ⁻¹)
6	12.7	27.0	14.3	0.058	3.6	5.8
5	13.4	27.7	14.3	0.036	2.3	6.1
7	13.7	27.9	14.2	0.032	2.4	7.3
1	14.3	28.3	14.0	0.031	2.2	6.9
9	13.8	27.2	13.4	0.014	2.8	20
4	13.7	26.7	13.0	0.012	2.9	24
8	14.9	27.8	12.9	0.0081	2.0	25
3	14.5	27.3	12.8	0.0062	2.4	39
2	15.4	27.9	12.5	0.0066	2.7	41
13	15.5	27.0	11.5	$\approx 10^{-4}$		
10	15.8	27.2	11.4	$\approx 10^{-4}$		
12	16.3	27.2	10.9	$\approx 10^{-4}$		
11	16.4	26.9	10.5	$\approx 10^{-4}$		
16	16.7	26.5	9.8	$\sim 10^{-5}$		
17	17.3	26.9	9.6	$\sim 10^{-5}$		
15	16.0	24.8	8.8	—		
14	16.7	23.9	7.2	$\sim 10^{-5}$		
31	15.0	27.1	12.1	0.0034	4.1	119
32	13.3	26.4	13.1	—		
33	13.8	26.6	12.8	—		
34	14.2	26.1	11.9	—		



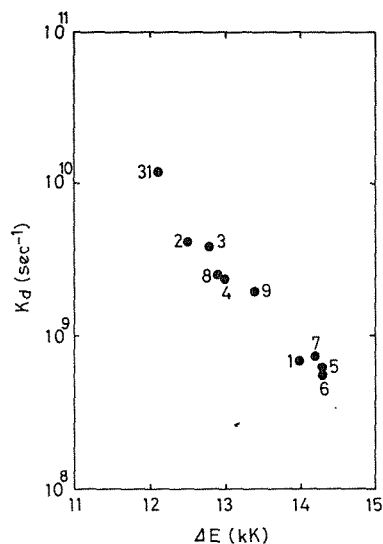


図 2

versionにも intersystem crossingにも共通な性質と考えられる。Englmanと Jortnerは2つの電子状態の間の無輻射遷移の速度定数 W を計算して次の結果を得た。

$$W = \frac{C^2 \sqrt{2\pi}}{\hbar \sqrt{\hbar \omega_M \Delta E}} \exp\left(-\frac{r}{\hbar \omega_M} \Delta E\right) \quad r = \ln\left(\frac{2\Delta E}{\sum_M \hbar \omega_M \Delta_M^2}\right) - 1 \quad (1)$$

C は電子部分、 ω は分子振動の振動数、 ΔE はエネルギー差、 Δ はポテンシャルの平衡位置の換算変位で、 M は最大の振動数をもつ分子振動を意味する。この式をアズレンの $S_2 \rightsquigarrow S_1$ の internal conversionに適用する。化合物1~9は骨格が同じで π 電子系に大きな違いがないから C も Δ_M もあまりちがわないと考えられる。するとこの式は化合物1~9について k_{ic} は ΔE の減少とともに指数関数的に増加することを示している。これは図2の結果と定性的に一致する。すなわち ΔE に対する k_d の依存性(実験結果)と、 ΔE に対する k_{ic} の依存性(理論的予測)とが同じであることになる。 k_{isc} は ΔE には無関係と考えられるから、図2の結果は S_2 からの intersystem crossingの量子収量が小さいということを示しているものと考えられる。アズレンの塩素置換体である2~7の化合物の k_d は重原子効果によってでなく ΔE の変化、すなわち internal conversionの変化で説明できるが、これはこのことを支持する。以

上のことから、化合物1~9について S_2 からの無輻射遷移は主として S_1 への internal conversion であると結論した。この結論はこれらの化合物のけい光寿命が短いことを考えあわせれば妥当なものである。 k_{isc} がナフタリンと同程度とすればアズレンについて $k_{isc} \tau \approx 0.01$ となる。

第III章 総括的考察

けい光収量はアズレンで0.031、アズレンよりも ΔE が小さい化合物ではもっと小さい。一方、 S_2 から無輻射遷移は S_1 への internal conversion が主である。したがって例外的に ΔE が大きいとされているアズレンとその誘導体でも $S_2 \rightsquigarrow S_1$ の internal conversion は極めて効率よくおこり、そのため他の過程(けい光と intersystem crossing)がおこりにくくなっている。このことは通常の化合物と大差なく、したがってアズレンの S_2 の減衰はそれほど異常なものではないといえる。

(1)式から、 W に対する重水素化の効果が次のように導かれる。

$$\frac{W_H}{W_D} = \exp\left[\frac{\gamma \Delta E}{\hbar} \left(\frac{1}{\omega_{C-D}} - \frac{1}{\omega_{C-H}}\right)\right] \quad (2)$$

図2の傾きから算出した $\gamma=3.5$ を用いるとアズレンについて

$$\frac{W_H}{W_D} \approx 380$$

となるが、報告されている実験値は1.3程度である。(1)式は W に寄与するのはC-H伸縮振動($\omega \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$)だけと仮定して導かれたもので、エネルギー差が大きいという極限で成立するものである。化合物1~9は ΔE がそれほど大きくないこと、図2で分子中の水素の数に関係なく直線上にならんでいること、および上述のことから、C-H伸縮振動の寄与はそれほど大きくなく、骨格の振動の寄与がある程度大きいと考えられる。次の事実もこのことを示しているものと考えられる。

- 1) Pariserの計算によるとアズレンの S_1 では中央の9-10結合が大きく縮んでいる。
- 2) 図2の傾きはSiebrandが集めた $T_1 \rightsquigarrow S_0$ のデータの平均の傾きにくらべて約2倍になっている。

論文審査結果の要旨

有機化合物の発光について〔Kashaの法則〕と呼ばれている経験則がある。これは「ある多重度のうちで発光に関与する電子状態は最低の励起状態である」というものであるが、その著名な例外にアズレン系化合物のけい光がある。すなわち、この系統の化合物で観察されるけい光は最低励起状態からのものでなく、第二励起状態からのものである。この「異常けい光」の原因については理論的にも多くの研究が行なわれて居り、妥当と思われる解釈はいわゆる energy gap law, 即ち、一般に「電子状態間のエネルギー差が大きくなる程 internal conversion は起りにくくなる」という一般則を適用するものであり、事実アズレンの第一励起状態 S_1 と第二励起状態 S_2 とのエネルギー差は異常に大きい ($\sim 14\text{kK}$) のである。しかしながらこの解釈は実験的に確かめられて居らず、却ってこれを否定するような結果も報告されている。

村田重夫は21種の各種の置換基を持ったアズレン誘導体について、そのけい光収量を測定し、energy gap law が成立することを見出した。即ち、まづけい光収量が溶媒に依存しないことを確かめた後、シクロヘキサン溶液でのけい光収量と ΔE との間に平行関係のあることを認め（この際例外は NO_2 及び2個以上のIを持つ4個の化合物であったが、それらは intersystem crossing 又は反応の関与による公算が大きい）。次により定量的に考察するためけい光の速度定数 k_f を Strickler-Berg の式に基づいて評価し、 Φ_f と k_f より無輻射過程の速度定数 k_d を算出した。その結果、 k_d は ΔE の減少と共に指数関数的に増加することが定量的に確認された。従って、この場合の無輻射過程としては intersystem crossing の関与はなく、internal conversion が主要なものであり、それに対して energy gap law の成立していることはほとんど疑を容れない。なお以上の結果に基づいて Jortner と Englman が提出している理論式を検討し、それが定性的には結果と一致するが、式中に含まれる振動モード（電子エネルギーの受容の役目をする）として C-H のみを考えることは妥当でなく、骨格振動の寄与も考える必要のあることを示唆した。

従来 energy gap law の実験的証明としてはわずかに Siebrand の $T_1 - S_0$ 遷移に関するものがあるが、村田の実験結果はより完璧なものであり、貴重な資料を提供したものと言える。よって村田重夫提出の論文は博士学位論文として合格と認める。