

氏名・(本籍)	にし 西	だ 田	よし 善	ゆき 行
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	769	号	
学位授与年月日	昭和57年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻			
学位論文題目	アクリジンおよび誘導体の励起状態の特性			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	中	川
	一	朗	教	授
			中	島
			威	作
			池	上
			雄	作
			助	教
			国	分
			決	

## 論 文 目 次

第1章 序 論

第2章 アクリジンおよび誘導体の最低励起三重項状態における酸・塩基反応

第3章 アクリジンおよび誘導体の  $S_0 \rightarrow T_1$  吸収による  $T_1$  準位の決定

第4章 9-アミノアクリジンの励起緩和過程に及ぼす溶媒効果

第5章 まとめ

謝 辞

# 論文内容要旨

## 第1章

励起状態における有機化合物の酸・塩基性度が基底状態のそれとどのように異なるかを調べることは、その分子の励起状態での性質を知る上で大いに役立つ。また励起緩和過程を調べることもその分子の光化学的性質を明らかにする上で重要である。

本研究は、アクリジンおよび誘導体の励起状態、主に励起三重項状態における酸・塩基性の問題を取り上げた。その方法として、これらの化合物の酸型、塩基型分子の三重項-三重項(T-T)吸収強度の水素イオン濃度依存性から励起三重項状態の酸・塩基解離定数 ( $pK_a(T_1)$ ) を求めた。更にこれらの最低励起三重項 ( $T_1$ ) 準位を決定し、 $pK_a(T_1)$  値との関連について検討した。

また、9-アミノアクリジンは、アクリジンに比べて励起状態に関する研究が少なく、その光化学的性質は明らかにされていない。そこで、いくつかの溶媒中でけい光量子収量( $\Phi_f$ )、けい光寿命( $\tau$ )、三重項収量( $\Phi_{ST}$ )を求め、更にその温度依存性などから9-アミノアクリジンの励起緩和過程を検討した。

## 第2章

アクリジンおよび誘導体(9-メチル、9-アミノ、9-クロルアクリジン)の $pK_a(T_1)$ を、T-T吸収の水素イオン濃度依存性から求めた。この場合それぞれの酸型、塩基型両分子種のT-T吸収を求めることが必要である。

アクリジン(A)のT-T吸収は直接励起で観測される。アクリジニウムイオン(AH<sup>+</sup>)のT-T吸収は、その三重項収量が小さいので直接励起では観測しにくい。そこで増感法を用いることにより今回初めてこのT-T吸収を観測した。これらのT-T吸収をもとにAの $pK_a(T_1)$ 求めたところ5.6となり、基底状態の酸・塩基解離定数( $pK_a(S_0) = 5.5$ )に近い値を示す。

9-メチルアクリジン(9-MA)、9-クロルアクリジン(9-CA)の塩基型分子のT-T吸収は直接励起で観測されるが、9-アミノアクリジン(9-AA)のT-T吸収は直接励起で観測しにくい。また、これらの酸型分子(9-MAH<sup>+</sup>、9-AAH<sup>+</sup>、9-CAH<sup>+</sup>)のT-T吸収もAH<sup>+</sup>と同様に直接励起では観測しにくいので、増感法を用いてこれらのT-T吸収を観測した。9-MA、9-AA、9-CAの $pK_a(T_1)$ はそれぞれ4.8、4.9、3.5と求められた。

アクリジンおよび誘導体の励起一重項状態の酸・塩基解離定数( $pK_a(S_1)$ )も求めた。それぞれの $pK_a(S_0)$ 、 $pK_a(S_1)$ 、 $pK_a(T_1)$ を比較したところ、A、9-MA、9-CAでは $pK_a(S_0) \sim pK_a(T_1) < pK_a(S_1)$  ( $=10 \sim 11$ )という関係が得られた。それに対し9-AAでは、 $pK_a(S_0)$  (9.9)  $> pK_a(S_1)$  (=8.6)  $> pK_a(T_1)$  (=4.9)の関係になり、 $pK_a(T_1)$ が $pK_a(S_0)$ よりも極端に小さい値を示した。

次にアクリジンの励起三重項状態における水素イオン付加反応について検討した。増感剤の入っていないアクリジン水溶液にレーザー照射すると、 $\text{AH}^+$ の三重項収量は非常に小さいので、パルス照射直後に観測される T-T 吸収は、アクリジン三重項 ( $^3\text{A}$ ) によるものである。したがって、pH 5~6 の領域では、 $^3\text{A}$  に水素イオンの付加する反応が進行する。水素イオン付加するものとして水溶液中の水素イオンのほかに、酢酸~酢酸ナトリウム緩衝液に用いている酢酸がある。解析の結果、 $^3\text{A}$  と水素イオンとの反応及び  $^3\text{A}$  との反応からアクリジニウム三重項 ( $^3\text{AH}^+$ ) が生じる速度定数は、それぞれ  $(3.4\sim 3.8) \times 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $(4.5\sim 5.6) \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められた。

### 第 3 章

$\text{T}_1$  準位は、りん光の o-o バンドから見積もることができるが、 $\text{AH}^+$  などの酸型分子種ではりん光が全く観測されない。そこで  $\text{T}_1$  準位を決定する方法として、酸素により  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収が増強されることを利用した。

A の  $\text{T}_1$  準位は  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収より  $15840 \text{cm}^{-1}$  と求められている (D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1351 (1957.)).  $\text{AH}^+$  の  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収はトリフルオロ酢酸を溶媒に用いて測定した。図 1 は、 $\text{AH}^+$  の  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収スペクトルであり、吸収極大は  $16180$ ,  $17700$ , 及び  $18690 \text{cm}^{-1}$  にある。この吸収の o-o バンドから  $\text{AH}^+$  の  $\text{T}_1$  準位は  $16180 \text{cm}^{-1}$  と決定される。

9-MA, 9-MAH<sup>+</sup> の  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収スペクトルには、それぞれ 4 本 ( $15630$ ,  $17070$ ,  $18380$ ,  $19920 \text{cm}^{-1}$ )、2 本 ( $15870$ ,  $16450 \text{cm}^{-1}$ ) の吸収極大が観測された。9-MA の  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収とりん光との o-o バンドはほぼ一致している。これより 9-MA, 9-MAH<sup>+</sup> の  $\text{T}_1$  準位は、それぞれ  $15630$ ,  $15870 \text{cm}^{-1}$  と見積もることができる。9-AA, 9-AAH<sup>+</sup> の  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$  吸収スペクトルには、それぞれ 3 本 ( $16100$ ,  $17160$ ,  $18870 \text{cm}^{-1}$ )、1 本 ( $18730 \text{cm}^{-1}$ ) の吸収極大が観測された。これより 9-AA, 9-AAH<sup>+</sup> の  $\text{T}_1$  準位はそれぞれ  $16100$ ,  $18730 \text{cm}^{-1}$  と見積もることができる。

これらの  $\text{T}_1$  準位のエネルギーを、Förster サイクル式 ( $\text{pKa}(\text{T}_1) - \text{pKa}(\text{S}_0) = (\Delta E_b - \Delta E_a) / 2.3RT$ ,  $\Delta E_a$ ,  $\Delta E_b$  はそれぞれ酸と、その共役塩基に対する基底状態と最低励起三重項状態との間のエネルギー差) に代入してそれぞれの  $\text{pKa}(\text{T}_1)$  を求めると、第 2 章で得られた値とほぼ一致する。したがって、これらの誘導体の  $\text{pKa}(\text{S}_0)$  と  $\text{pKa}(\text{T}_1)$  の関係が説明できる。つまり A や 9-MA の  $\text{T}_1$  準位は、酸型、塩基型両分子種ともにほぼ同じであるので、 $\text{pKa}(\text{T}_1)$  が  $\text{pKa}(\text{S}_0)$  に近い値を示す。それに対し 9-AA では、9-AAH<sup>+</sup> の  $\text{T}_1$  準位が 9-AA の  $\text{T}_1$  準位と比較して非常に高い(その差が  $2630 \text{cm}^{-1}$ ) ところに位置しているために、 $\text{pKa}(\text{T}_1)$  が  $\text{pKa}(\text{S}_0)$  と大きく異なるのである。

### 第 4 章

9-AA の励起緩和過程について、溶媒や温度の影響を検討した。

9-AA は、極性溶媒から無極性溶媒に変わるにつれて  $\Phi_f$  が減少する(水溶液中で  $\Phi_f=0.81$ , ベンゼン中で  $\Phi_f \sim 0.06$  である)。しかしいずれの溶媒中(ベンゼン, ピリジン, エタノール水溶液)でも  $\Phi_{ST}$  は小さく ( $\Phi_{ST}=10^{-3} \sim 10^{-4}$  程度), T-T 吸収は直接励起で観測しにくい。また, これらの溶媒中において水素引き抜き反応などは起こらない。

ベンゼン中の 9-AA にピリジン又はエタノールを添加すると  $\Phi_f$  や  $\tau$  が増加してくる。この現象は, 静的機構や動的機構によるものではないことがわかった。この  $\Phi_f$  や  $\tau$  の増加現象は, 混合溶媒中での溶媒和によって説明することができた。

励起緩和過程を検討するためには, そのエネルギー準位に基づいて考察する必要があるので, 各種スペクトル(吸収, けい光, T-T,  $S_0 \rightarrow T$  吸収)から, ( $\pi\pi^*$ ) 準位を求めた。これらの準位は, 溶媒により多少の変動はあるが,  $S_1(\pi\pi^*)$  準位は  $22550 \sim 23400 \text{ cm}^{-1}$  に,  $S_{m>1}(\pi\pi^*)$  準位は  $28700 \sim 28900 \text{ cm}^{-1}$  に,  $T_1(\pi\pi^*)$  準位は  $16100 \text{ cm}^{-1}$  に,  $T_{n>1}(\pi\pi^*)$  準位は  $27200 \sim 27630 \text{ cm}^{-1}$  に位置している。

9-AA の  $\tau$  は, いずれの溶媒でも温度上昇とともに減少するが, その変化の大きさは, 溶媒の極性が小さくなる程大きくなる。また  $\Phi_{ST}$  も温度上昇とともに減少する。それぞれの溶媒中で  $\tau$  と  $\Phi_{ST}$  の温度依存が同じであるから, intersystem crossing には温度に依存する過程はないことがわかった。更に  $S(n\pi^*)$  状態が  $S_{m>1}(\pi\pi^*)$  準位の近くに位置している可能性があることや, 9-AA のりん光が全く観測されないことから  $S_1(\pi\pi^*)$  準位の下に  $T(n\pi^*)$  準位が存在しているとは考えにくいことなどを考慮に入れると,  $S_1(\pi\pi^*)$  状態から緩和に対する 2 つのスキームが考えられる。

(1)  $\tau$  の温度依存性は,  $S_1(\pi\pi^*)$  準位よりも上に位置している  $T_2(n\pi^*)$  準位への遷移によるものであり, しかも T-T 吸収が直接励起によって観測しにくいことは,  $T_2(n\pi^*)$  準位から基底状態への効率良い失活過程(又は反応)がある。

(2)  $S_1(\pi\pi^*)$  状態から活性化エネルギーを必要とする基底状態への無輻射失活過程がある。

(1)の過程があるならば, 段階的励起により T-T 吸収の吸光度変化が認められると期待されたが, その変化は認められなかった。したがって, (1)の過程は緩和に寄与していないと考えられる。

このことから 9-AA のけい光以外の過程は(2)の  $S_1(\pi\pi^*)$  から基底状態への無輻射失活となるが, その割合は極性溶媒では少なく(20~30%), 無極性溶媒になるにつれて大きくなる。特にベンゼン中ではその割合が異常に大きくなる(90%以上)。結局, 9-AA では  $S_1(\pi\pi^*)$  から熱的励起によって反応(例えば分子の変形など)が進行するが, 最終生成物を与えずもとの基底状態に戻ってしまうという機構が最も妥当である。

## 第 5 章

### 省略

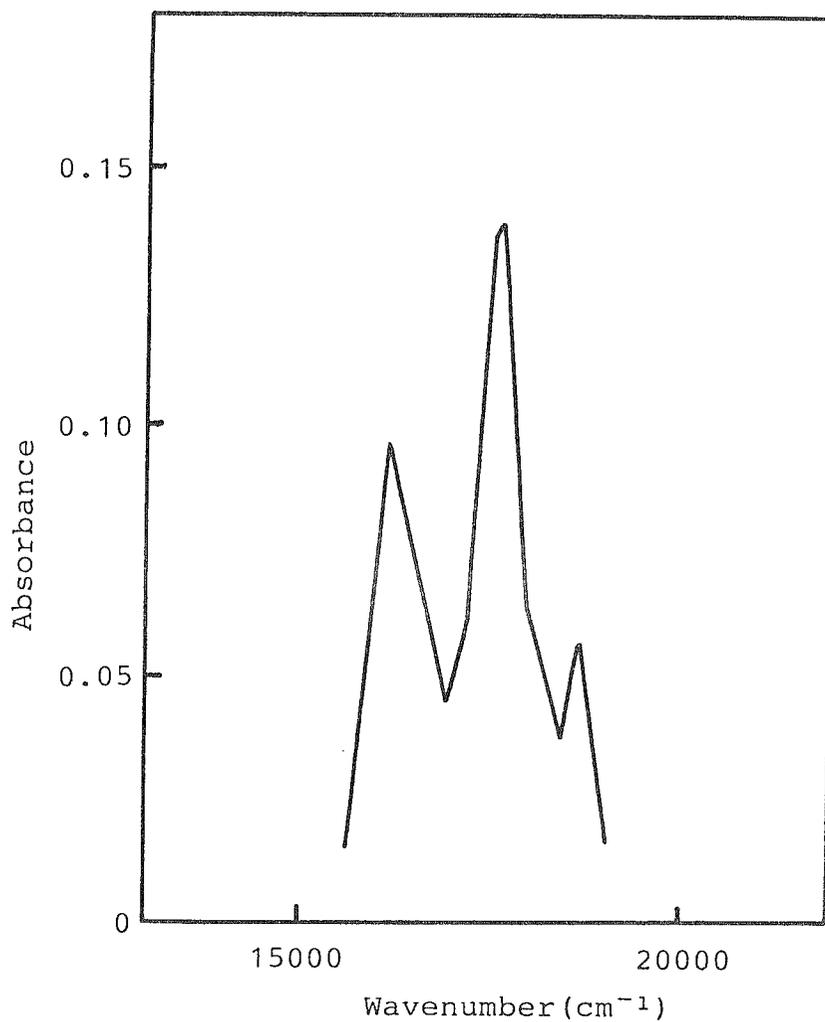


図1 アクリジニウムイオンの  $S_0 \rightarrow T$  吸収スペクトル

## 論文審査の結果の要旨

アクリジンおよび誘導体の励起状態の研究は多くなされているが未知の部分が多く残されている。論文提出者はこの問題について多種の手法を用いて研究した。

アクリジンの共役酸であるアクリジニウムイオンの三重項状態に関する知見はこれまで皆無である。提出者は増感法を用いて三重項間の吸収スペクトルの測定に成功した。これに基づき三重項状態の pKa が求められた。三重項 pKa は基底状態の pKa の大差はないのが通常であるが、9-アミノアクリジンについて例外的な結果となった。また三重項における酸、塩基反応の速度論的解析もなされた。

三重項準位は通常りん光スペクトルの測定から決定されるが、アクリジニウムイオンのすべてと9-アミノアクリジンは多くの試みにもかかわらず、りん光の測定ができなかった。そこで基底状態と三重項状態間の吸収スペクトルを測定した。高圧酸素を溶媒中に溶解し、禁制を部分的に破り吸収を増強するという方法である。この結果、すべての化学種の三重項準位が決定された。求められた準位を用いて、さきに求めた pKa の値は熱力学的に妥当であると確認された。9-アミノアクリジンの場合はプロトン付加により三重項準位がいちじるしく高くなるのが原因であった。

ついで9-アミノアクリジンの励起緩和過程について溶媒、温度の影響を調べた。無極性溶媒中では低い蛍光収率、短寿命であるが、極性が増加すると蛍光収率は増大し、寿命も長くなることを見出し、これは蛍光分子の近傍における極性分子の局所濃度増大により無輻射過程が抑制されるため、水素結合の形成や衝突による消光ではないことを示した。蛍光寿命、三重項生成収率の温度効果の測定により、三重項生成の過程には温度依存性が無いことを見出した。したがって、励起一重項より高い状態を径由する温度依存性無輻射過程が存在することになるが、この中間状態は  $(n, \pi^*)$  状態ではなく、他のアクリジンとは異なることが、二段励起の実験で示された。

このように本論文は多くの新知見を含み、複素環化合物の光化学の分野への貢献は大きく、提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって西田善行提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。