

氏名・(本籍)	いけ やま たけし 池 山 剛
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 7 4 5 号
学位授与年月日	昭 和 58 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和55年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 化学第二専攻修了
学位論文題目	1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエンの蛍光及び吸収スペクトル
論文審査委員	(主査) 教 授 中 島 威 教 授 伊 藤 光 男 教 授 池 上 雄 作 助 教 授 安 積 徹

論 文 目 次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 S_1-S_0 遷移の機構
- 第 3 章 励起三重項状態の性質

論文内容要旨

第1章 序論

ポリエンは、 π 電子共役系をもつ化合物のうちでは、最も単純な構造をもつ基本的な化合物である。しかし、その電子状態はまだ十分理解されているとはいえ、いくつかの未解決の問題が残されている。

ポリエンの励起一重項状態については、近年多くの研究が行なわれている。その結果、ある程度共役鎖の長いポリエンにおいては、 C_{2h} の分子対称性において基底状態 S_0 からの双極子遷移が許容の第二励起一重項状態 S_2 (Bu 状態) に、禁制の最低励起一重項状態 S_1 (Ag 状態) が近接して存在していることが明らかとなった。この状況は、芳香族化合物のピレン等の場合と類似している。そのピレンにおいては、Born-Oppenheimer 近似の破れに基づく振電相互作用が重要であることを考えあわせると、ポリエンにおいても S_1 — S_0 遷移は S_1 に近接して存在する S_2 によって複雑になっている可能性がある。実際、これまでに比較的多くの研究が行なわれているジフェニルポリエンについても、その S_1 — S_0 遷移の機構は十分理解されてはいない。例えば、蛍光輻射寿命の温度、溶媒に対する依存性からは、 S_1 と S_2 の振電相互作用が重要であることが示唆される。しかし、その蛍光及び吸収スペクトルは 0—0 バンドの上の全対称モードのプログレッションによって構成されていて、非全対称振動の関与した振電相互作用によると考えられるバンドは認められず、むしろ蛍光の輻射的性質は主に分子対称の低下に由来することが示唆されるのである。

本研究では、ポリエンの分子対称性が C_{2h} より低下して分子が対称中心を失えば、 S_1 と S_2 は全対称振動により振電的に相互作用し得ることを指摘し、1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエン(以下 DPO と略す)の77Kにおける蛍光及び吸収スペクトルについて各振電バンドの強度の解析を行ない、 S_1 — S_0 遷移の機構を検討した。

一方、ポリエンの励起三重項状態もまたいろいろな点から興味をもたれている。これは、単にポリエンが基本的な化合物であるからというだけでなく、レチナールあるいは β -カロチンといった光生物学において重要な化合物中にその機構が含まれていることにもよるものである。それにもかかわらず、ポリエンの三重項状態の性質はこれまでほとんど明らかになっていない。その主な原因は、三重項状態の収率が低いこと及び燐光が観測されないことにあると考えられる。

本研究では、DPO について、その最低励起三重項状態に関する知見を得ることを目的として三重項—三重項吸収の測定を行なった。

第2章 S_1 — S_0 遷移の機構

S_1 — S_0 遷移の機構を各振電バンドについて明らかにするためには、蛍光及び S_1 — S_0 吸収スペクトルの各振電バンドの相対強度を正確に求めることが必要となる。本研究では、溶質と特

別な相互作用がなく、また比較的 DPO の $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収が強く観測されることから、溶媒としてオクタンを用いるが、77K のオクタン溶液は不透明であるため、光電測定法によって吸収スペクトルを直接測ることは不可能である。このため、蛍光励起スペクトルの濃度依存性から外挿により真の吸収スペクトルを得る方法を、初めに確立する。

励起光と直角の方向から蛍光を観測し、蛍光励起スペクトルを測定する場合、励起波長 λ 及び λ_0 に対する強度 $I(\lambda)$, $I(\lambda_0)$ は、各々の波長におけるモル吸光係数 $\varepsilon(\lambda)$, $\varepsilon(\lambda_0)$ と次式の関係にある。

$$\frac{I(\lambda)}{I(\lambda_0)} = \frac{\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda_0)} \cdot 10^{-\{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon(\lambda_0)\}cd}$$

ここで d は励起光の試料中での光路長、 c は溶質濃度である。それゆえ $\log\{I(\lambda)/I(\lambda_0)\}$ を濃度 c に対してプロットすることにより直線が得られ、縦軸との切片から $\varepsilon(\lambda)/\varepsilon(\lambda_0)$ が得られる。DPO の励起スペクトルに対してこの方法を適用することにより、真の吸収スペクトルの強度分布が得られた。

また蛍光スペクトルについても適当な補正を行ない、測定系の感度の波長依存性を除いた。

得られたスペクトルの振動解析の結果、スペクトルは、0-0 バンドと C-C 及び C=C の全対称伸縮振動モードのプロGRESSION から構成されていることが示された。このうち、C=C 伸縮振動のプロGRESSION に注目すると、その強度分布は蛍光と吸収スペクトルで大きく異なり、鏡像関係からずれていることが明らかとなった。

$S_1 \leftarrow S_0$ 遷移が強度を得ている機構を明らかにするために、 S_1 と S_2 の間の全対称振動による振電相互作用を Herzberg-Teller 型と Born-Oppenheimer 型の両方について考慮し、各振電バンドの遷移モーメントの理論的表式を得た。

S_0 , S_1 , S_2 の C=C 伸縮振動のポテンシャルを調和振動子で表わし、その変位は考慮するが振動数変化を無視するという近似を導入すると、各振電バンドの強度は、 S_1 と S_0 のポテンシャルの無次元座標で表わした変位 δ_1 及び $A = \frac{\langle \psi_2^0 | (\partial U / \partial q)_0 | \psi_1^0 \rangle M_{02}}{\Delta E M_{01}}$ をパラメータとして計算することができる。ただし、ここで ψ_i^0 は S_i の、核座標によらない零次の電子波動関数を表わし、 M_{ij} は、これらの間の遷移モーメントを表わす。 ΔE は S_1 , S_2 の零振動準位間のエネルギー差である。

δ_1 と A を変化させて行なったシュミレーション計算の結果、実測のスペクトルを最もよく再現するパラメータの組は、 $\delta_1 = 1.86$, $A = 0.245$ であった。この δ_1 は、このモードを純粋な C=C 伸縮振動と仮定すると 0.11 \AA の結合長の変化に相当する。また、 A から振電相互作用の行列要素の大きさが $|\langle \psi_0^0 | (\frac{\partial U}{\partial q})_0 | \psi_1^0 \rangle| = 140 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる。

また、得られたパラメータの組について、各振電バンドの遷移モーメントに対する零次の項、Herzberg-Teller 相互作用の項、Born-Oppenheimer 相互作用の項の各々の寄与を計算することができる。その結果次のことが明らかとなった。

① 遷移モーメントに対して最も大きく寄与しているのは、全ての振電バンドについて零次

の項、すなわち対称性の低下による項である。

- ② 蛍光スペクトルにおいては、Herzberg-Teller の項も重要である。その符号は零次の項と逆で、弱め合う方向である。
- ③ 吸収スペクトルの 1-0 振電バンドにおいては、Born-Oppenheimer の項が Herzberg-Teller の項よりも大きく、その符号は零次の項と同じで強め合う方向である。

これより、蛍光及び吸収スペクトルが鏡像関係にないことは、各バンドにおける遷移モーメントの主要な 2 つの項の符号の違いが原因であることが示された。

第 3 章 励起三重項状態の性質

ポリエンの励起三重項状態の性質は、まだほとんど知られていない。本研究では、三重項状態を検出できる可能性のあるいくつかの方法を、ジフェニルポリエンのうちの DPO 及び比較のため 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン(以後 DPH と略す)に対して適用した。その結果窒素レーザー励起による過渡吸収の測定によって、三重項状態を検出することができた。測定は、DPO、DPH とともに 24°C のベンゼン溶液について行ない、スペクトルとともに、過渡吸収の減衰の寿命を得た。寿命は、DPO について 53 μ s、DPH について 65 μ s であった。

この過渡吸収が不純物によるものでないことを示した後、更に、溶質の三重項状態によるものであることが、三重項増感剤を用いた測定により確認された。すなわち、

- ① 三重項増感剤としてアントラセンを加えることにより、この過渡吸収は著しく強度を増す。
- ② このとき、過渡吸収には立ち上がりが見測され、その速度定数は、増感剤の三重項-三重項吸収の減衰の速度定数とほぼ一致している。
- ③ 上で得られた立ち上がりの速度定数は、拡散律速の場合のエネルギー移動として妥当な値である。

次に、得られた室温における三重項状態の寿命を既に報告されている 77K の剛性溶媒中における短いジフェニルポリエン($\phi-(CH=CH)_n-\phi$, $n=1\sim 3$)の三重項状態の寿命と比較する。本研究で得られた値、及びスチルベンについて既に報告されている溶液中での寿命から、ジフェニルポリエンの三重項状態の寿命の流動性溶媒中と剛性溶媒中での違いは、DPO ではほとんどなく、ポリエン鎖が短くなるにつれて大きくなることが示される。

この流動性溶媒と剛性溶媒における寿命の違いは、スチルベンについて既に論じられていると同様に、ポリエンの二重結合のまわりのねじれ回転が剛性溶媒中では抑制されることによると解釈される。それゆえ前記の結果は、 T_1 の最も安定な核配置における S_0 と T_1 のエネルギー差が、ポリエン鎖が長くなるに従って大きくなることを示唆している。このことから、ジフェニルポリエンの S_0 または T_1 のポテンシャルのねじれ回転に対する依存性は、ポリエン鎖が長くなるに従って減少していると予想される。これは、二重結合のまわりのねじれによる T_1

の安定化の大きさは、ポリエーテル鎖が長くなる程小さくなるという分子軌道計算の報告と定性的に一致している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエン(DPO)の蛍光及び吸収スペクトルを77Kにおいて測定し、その強度分布と最低励起一重項状態(S_1)と第二励起一重項状態(S_2)間の振電相互作用を考慮することによって合理的に説明できることを明らかにしたものである。さらに、DPO及び1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン(DPH)の三重項-三重項吸収を測定し、ジフェニルポリエンの最低三重項状態について有用な知見を得ている。

第一章序論に続き、第二章では S_0 , S_1 間の吸収及び蛍光の機構が調べられている。 $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収スペクトルを得るのにオクタンを溶媒にえらんだが、77Kのオクタン溶液は不透明なので、蛍光励起スペクトルの濃度依存性から外挿により真の吸収スペクトルを得る方法を確立した。得られた吸収、蛍光スペクトルの振動解析の結果、特にC=C全対称伸縮振動のプロGRESSIONの強度分布が、吸収及び蛍光スペクトルで大きく異なり、鏡像関係からずれていることが明らかにされた。この異常な強度分布を説明するために、 S_1 と S_2 間の全対称振動による振電相互作用をHerzberg-Teller(HT)とBorn-Oppenheimer(BO)型の両方について調べ、以下のような知見を得た。1)遷移モーメントに最も大きく寄与しているのは分子対称性の低下に基づく零次の項である。2)蛍光スペクトルではHTの項が重要でその符号は零次の項と逆である。3)吸収スペクトルの1-0振電バンドではBOの項がHTの項よりも大きく、その符号は零次の項と同じである。こうして強度分布に鏡像関係がない理由が明らかにされた。

第三章では、DPO及び1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン(DPH)の三重項を窒素レーザー励起による過渡吸収を測定することにより検出した。DPO, DPHの三重項の寿命及び短いジフェニルポリエンの既知の寿命を比較検討し、ジフェニルポリエンの三重項の寿命はポリエン鎖が短くなるにつれて、流動性(室温)及び剛性(77K)溶媒中で違い(室温の方が短い)が大きくなること、この違いはポリエンと二重結合のまわりのねじれ回転が剛性溶媒中で抑制されるためであると解釈された。さらに T_1 の最安定核配置における S_0 と T_1 のエネルギー差がポリエン鎖が長くなる程大きくなることが示唆された。

以上本論文はDPOの吸収、蛍光スペクトルに関し、多くの有用な知見を得、この分野に寄与する所大きく、本人が自立して研究活動を行うの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。よって池山剛提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。