

氏名・(本籍)	むら 村	かみ 上	おさむ 修
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理博第	971	号
学位授与年月日	昭和61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	チオニン三重項分子の電子移動反応の温度依存性		
論文審査委員	(主査) 教授 中川 一 朗		
		教授 伊藤 光 男	
		教授 中島 威 決	
		助教授 国分 決	

論 文 目 次

- 第1章 序
- 第2章 実 験
- 第3章 フリーラジカルの生成収量
- 第4章 フリーラジカル収量の温度依存性
- 第5章 まとめ

論文内容要旨

第1章 序

光励起された分子の電子移動反応は、最も基本的な光化学反応の1つであり、これまで、様々な視点から、多くの系について研究がなされてきた。しかし、反応の機構には、未だ不明な点が多く残されている。とりわけ、励起三重項状態における電子移動反応については、三重項エキシプレックス (exciplex) に分光学的な根拠がないため、反応と競争する物理的失活過程に三重項エキシプレックスが関与するか否かが意見の分かれる所である。

物理的失活過程を、反応の初期に生成される三重項エキシプレックスから基底状態への項間交差過程であるとする説は、チオニン三重項分子の電子移動反応について反応の結果生成されるフリーラジカルの収量 Φ_R に重原子効果があることから考えられ、その後、 Φ_R に対する重原子効果が重原子置換基の位置に依存することや、 Φ_R に対して重原子置換基によって増強される磁場効果があることから支持されている。

また、三重項チオニンやメチレンブルーとフェロセン誘導体との間の電子移動反応において、反応の自由エネルギー変化 ΔG の値が、負の領域で、零に近づくにつれて Φ_R の値が減少することを、やはり三重項エキシプレックスが反応の初期生成物であることで説明している。

それに対して、物理的失活過程は、三重項エキシプレックスの項間交差過程ではなく、ラジカル対における電子の移動であると考えられる機構も提唱されている。

そこで本研究では、励起三重項状態における電子移動反応の機構に対して、上述のどちらの説明が適用されるかを確かめることを最初の目的とし、重原子を含まない芳香族化合物と三重項チオニンとの間の電子移動反応について、 Φ_R の ΔG 依存性を調べた。

本研究の主な目的は、反応の機構に対する新たな知見を得ることである。そのために、フェロセン誘導体や重原子を含まない芳香族化合物から三重項チオニンへの電子移動反応について、 Φ_R の温度依存性を調べた。

第2章 実験

Φ_R の温度依存性を調べるのに、emission - absorption 閃光法を用いた。

第3章 フリーラジカルの生成収量

本章では、重原子を含まない芳香族化合物を電子供与体に用いた系で Φ_R を決定した結果と考察について述べる。

Φ_R の決定に用いた三重項失活の速度定数のうち、 ΔG の値が正の領域にある系については、本研究で得られ、以前得られた田村らの結果に沿っていることがわかった。

得られた Φ_R の値は、全ての系で1に近い値であった。この結果は、励起一重項状態における電子移動反応に対して、Iwa らが得ている、 Φ_R が1よりずっと小さいという結果と対照的であり、これらの結果の違いは、主にスピン多重度の違いによるものと考えられる。

また、 ΔG の値が $-0.13 \sim -0.46$ eV の弱い発熱の領域では、 Φ_R の値がわずかに1より小さく、 ΔG の値が正である吸熱の領域ではほぼ1であるという注目すべき結果も得られた。この結果は、三重項チオニンやメチレンブルーとフェロセン誘導体との間の電子移動反応の結果と同じ機構によって説明される。

すなわち、 ΔG の値が負である発熱の領域では、電子移動反応の初期に、ラジカル対に似た電子構造をもつ三重項エキシプレックスが生成する。そして、フリーラジカルへの解離過程と基底状態への項間交差過程は、この三重項エキシプレックスから起こる。このとき、三重項エキシプレックスの解離の速度は、locally excited 三重項状態による電荷移動状態の共鳴安定化に依存するため、 ΔG の値が零に近い系では、大きい安定化エネルギーのため解離の速度が遅くなり、その結果 Φ_R の値が小さくなる。一方、吸熱の領域では、物理的失活に関与するようなラジカル対に似た電子構造をもつ三重項エキシプレックスが存在しなくなるため、 Φ_R の値が1になるのである。

これに対して、ラジカル対における逆電子移動反応を物理的失活過程と考える機構では、本研究の結果を説明できない。

したがって、現時点では、色素三重項分子の電子移動反応について、三重項エキシプレックスが反応の初期生成物であるという機構が合理的であると結論される。

第4章 フリーラジカル収量の温度依存性

本章では、フェロセン誘導体と重原子を含まない芳香族化合物を電子供与体を用いて、フリーラジカル収量の温度依存性を調べた実験結果と考察について述べる。

emission-absorption 閃光法を用いて Φ_R の温度依存性を調べるために、チオニンのけい光収量の温度依存性を調べた結果、チオニンの $S-T$ 項間交差過程は、活性化エネルギー 0.049 eVの温度に依存する過程が支配的であることがわかった。また、このとき、チオニンのけい光収量と三重項収量が、室温で、それぞれ、 0.077 とほぼ1と決定された。

フェロセン誘導体を電子供与体を用いた系については、以前、田村らによって、室温での Φ_R の値が決定され、実験結果は、三重項エキシプレックスの共鳴安定化を考えることで説明されている。すなわち、 Φ_R は、

$$\Phi_R = K_{\text{dis}}^{\text{exc}} / (K_{\text{dis}}^{\text{exc}} + K_{\text{isc}}^{\text{exc}}) \quad (1)$$

で与えられる。ここで $K_{\text{dis}}^{\text{exc}}$ 、 $K_{\text{isc}}^{\text{exc}}$ は、それぞれ、三重項エキシプレックスの解離、又は、項間交差の速度である。 $K_{\text{dis}}^{\text{exc}}$ が共鳴安定化エネルギー U_{stab} に依存することから、

$$K_{\text{dis}}^{\text{exc}} = K_{\text{dis}}^{\text{exc}}(0) \exp(-U_{\text{stab}} / RT) \quad (2)$$

と表わされ、(1)と(2)式から、

$$\ln(1 / \Phi_R - 1) = \ln(K_{\text{isc}}^{\text{exc}} / K_{\text{isc}}^{\text{exc}}(0)) + U_{\text{stab}} / RT \quad (3)$$

が得られる。

したがって、 Φ_R の温度依存性の結果から、(2)式に従って、 $\ln(1 / \Phi_R - 1)$ 対 $1/T$ のプ

プロットを行なったものが図1である。ここで、 Φ_R はある温度におけるフリーラジカル収量である。プロットの傾きより、活性化エネルギーとして、シアノフェロセンについて0.10 eV、アセチルフェロセンについて0.020 eV、フェロセンについて-0.017 eVが得られる。 ΔG の値が零に近い系ほど、実験結果の活性化エネルギーが大きくなる傾向は、 U_{stab} と ΔG の関係と一致しているので、三重項エキシプレックスの共鳴安定化が確認される。

しかし、フェロセンの系で、負の活性化エネルギーとなっていることは、三重項エキシプレックスの共鳴安定化を考えただけでは説明できない。そのため、三重項エキシプレックスの解離過程と競争する項間交差過程に温度に依存する過程がなければならない。したがって、これまで直接基底状態へ項間交差すると考えられてきた三重項エキシプレックスの項間交差過程は、一重項エキシプレックスへ項間交差した後、基底状態へ失活する過程が支配的であることが示唆された。

また、重原子を含まない芳香族化合物のジフェニルアミンを電子供与体に用いた系でも、フェロセンの系と同様に負の活性化エネルギーとなった。しかし、この系では、誤差が大きいため、詳細な議論は行なわない。

第五章 まとめ

省略

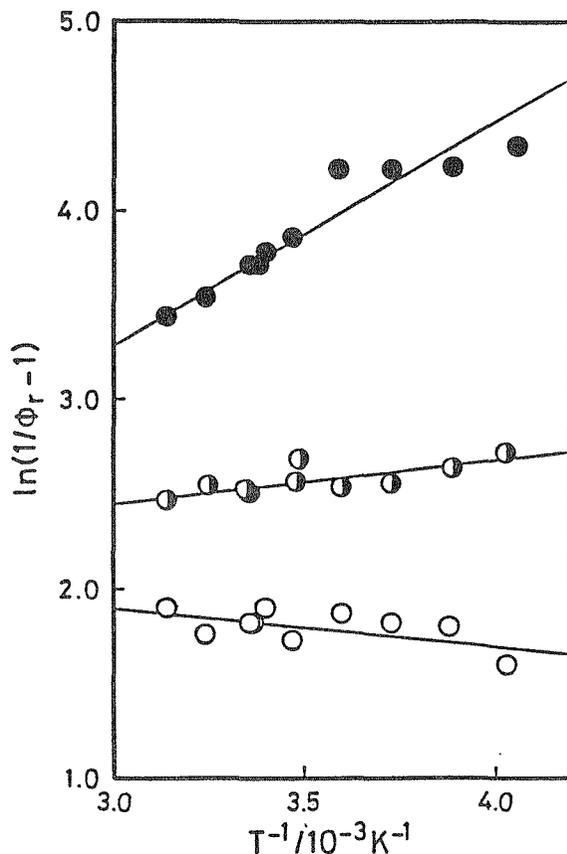


図1 $\ln(1/\Phi_R - 1)$ 対 $1/T$ のプロット。

● シアノフェロセン ● アセチルフェロセン ○ フェロセン

論文審査の結果の要旨

光励起された分子の電子移動反応は基本的で重要な過程である。これまでに多くの研究がなされているが、いまだに不明な面が多く残されている。しかし三重項状態の電子移動反応については実験に高度な技術を要求されるため、研究例も少く、電荷分離を起す状態すら明確となっていない。論文提出者は受容体として色素チオニオンを用い、重原子をもたない種々の電子供与体との間の三重項電子移動反応を閃光法を用いて研究した。

チオニオン三重項分子と重原子を含まない芳香族電子供与体との間の電子移動反応において、反応の自由エンタルピー変化 ΔG の値にかかわらず、ラジカル生成収量は1に近いことを見出している。しかし $\Delta G = -0.13 \sim -0.46 \text{ eV}$ の領域ではわずかに1より小さく、1とみなせる ΔG が正の領域よりもラジカル生成が少い。このことはラジカルの前駆体としての三重項エキシプレックスが、局所励起三重項状態と電荷移動状態との共鳴相互作用により安定化しラジカル生成が遅くなるとして、合理的に説明される。

チオニオン三重項分子とフェロセン誘導体との間の電子移動反応において、ラジカル収量の温度依存性が調べられ、三重項エキシプレックスの解離過程に活性化エネルギーが存在することを見出した。このことはさきの知見であるエキシプレックスの共鳴安定化をより強く支持する。また電子供与体にフェロセンを用いた系でラジカル生成が見かけ上負の活性エネルギーとなることから、これまで基底状態へ直接失活すると考えられてきた三重項エキシプレックスの項間交差過程は修正されねばならない。三重項エキシプレックスは一重項エキシプレックスへの項間交差を経由して基底状態へ失活する過程が支配的である。

このように本論文は重要な新しい知見を多く含み、三重項状態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。よって村上 修提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。