

氏名・(本籍)	さとうちか 佐藤千佳
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1312号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4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	種々な相における励起緩和
論文審査委員	(主査) 教授 國分 決 教授 三上直彦 教授 中西八郎

論 文 目 次

- 第1章 逆ミセル水滴によるピレン-N, N-ジメチルアニリンエキシプレックスの蛍光消光
 第2章 7, 8-Benzoquinoline と Phenanthridine の励起緩和
 第3章 極性溶媒中での酸素分子による蛍光消光

論文内容要旨

はじめに

本研究は、微視的不均一系である逆ミセル相、有機溶媒グラス相、そして、酸素存在下の極性溶液相での励起分子の挙動を調べたものである。このような種々の相における光化学的研究により、今まで明らかにならなかった反応あるいは緩和のメカニズムに解明への手がかりを与えたり、新しい発展性のある研究分野が開けた。

第1章では、エキシプレックス蛍光の逆ミセル水滴による消光機構について述べる。ピレン(Py)-N, N-ジメチルアニリン(DMA)エキシプレックス蛍光は逆ミセル水滴の存在により消光される興味深い現象が知られている。

逆ミセル水滴は、無極性環境の中で局所的な極性反応場として機能する系であるとともに、内部の水滴はラジカルなどの水溶性化合物に“個室”を提供する。また、逆ミセル水滴は、ある程度その濃度と水滴のサイズを操作することができ、この様な因子による光反応への影響を系統的に研究できる便利な系である。さらに、ミセル系での光化学的研究は、光合成などの生体膜における光反応の観点から、非常に興味深い。

さて、このエキシプレックス蛍光の消光機構については、エキシプレックスが逆ミセル水滴に近づくと、ラジカルイオン対(RIP)が生成するためであろうと推測されていた。しかし、この系での過渡吸収にはラジカルイオンの吸収は観測されず、この解釈の確証は得られていない。反応過程にラジカルイオンが関与する場合には、ラジカルイオンの再結合に関する情報が得られる磁場効果がいへん有効であるが、従来の方法では、外部磁場による過渡的生成物の吸収強度の変化や減衰の違いだけしか情報として得られず、それをもとにしての考察は定性的なものにならざるを得なかった。

そこで本研究では、当研究室で開発された Emission - Absorption (E-A) 法を用いて、外部磁場効果を定量的に測定するという新しい研究方法を工夫し、Py - DMA エキシプレックスの逆ミセル水滴の蛍光消光の研究に適用した。

第2章では、ヘテロ原子を含む有機化合物の励起緩和について述べる。ヘテロ原子を含む有機化合物では、 π , π^* 状態と n , π^* 状態が近接していることが多く、これらの状態の mixing により項間交差過程が増強される場合がある。さらに、 $S_1 \rightarrow S_0$ internal conversion も顕著になる(“proximity effect”)ことも報告されている。

以上のように、ヘテロ原子を含む有機化合物の励起緩和は、もとの炭化水素化合物の性質と大きく異なることが多い。しかし、その励起状態の性質について解明されているものは、ほんの数例に過ぎない。それは、励起緩和に n , π^* 状態が関与するような化合物の S_1 からの励起緩和の研究には、溶媒との反応も含めた無輻射失活の寄与についての知見が不可欠であるが、その評価が非常に難しいためである。第2章では、7, 8-Benzoquinoline (BQ) と Phenanthridine (PH) をとりあげ、蛍光量子収量に加えて、定量性に優れた E - A 法を用いて項間交差収量を求

め、 $S_1(\pi, \pi^*)$ からの励起緩和に対する項間交差以外の無輻射失活の寄与を評価する。また、サンプルを低温にしガラス状にして、光反応やその他の無輻射失活を抑えた状態での励起分子の性質についての研究を行う。この結果をもとに、これらの分子の励起緩和における“近接効果”の関与の可能性についても、ヘテロ原子を含む他の有機化合物の励起緩和機構と比較しながら検討する。

第3章では、酸素分子による蛍光消光のメカニズムを極性溶媒中で調べた。酸素分子による蛍光消光のメカニズムについては、多くの研究報告があり、消光を支配する因子としては、酸素分子と蛍光体との電荷移動相互作用(CT相互作用)や、蛍光体の T_1 や T_2 のエネルギーレベルなどが挙げられていた。しかし、これまでの酸素分子による蛍光消光の測定は無極性溶媒中で行われてきたこと、ほとんどの有機化合物は拡散律速に近い速度で蛍光消光が起こることなどが原因となって、このような因子についての十分な検証を行うことはできなかった。

しかし、今回酸素分子によりほとんど蛍光消光を受けない化合物を見いだすことができたこと、また、極性溶媒中で研究を行い蛍光体から酸素分子への電子移動の寄与を明らかにすることによって、個々の因子についての検証が可能になった。

第1章 逆ミセル水滴によるピレン(Py)-N, N-ジメチルアニリン(DMA)エキシプレックスの蛍光消光

本研究では、アニオン性界面活性剤としてAerosol OT(AOT, 溶媒にはヘプタン), カチオン性界面活性剤としてBenzyltrimethylhexadecyl-ammonium chloride(BHDC, 溶媒にはベンゼン)を用いた。以下には、主にAOT/heptane系について述べる。

逆ミセル水滴によるエキシプレックス蛍光消光の速度はミセルサイズが大きくなると非常に大きくなるが、逆ミセル水滴により誘起される項間交差の速度はミセルサイズによらない。ミセルサイズが小さい系では蛍光消光はすべて項間交差過程による。ミセルサイズが大きい系では三重項Pyの生成量に対する外部磁場効果から、DMAからPyへの電子移動によるgeminate RIP生成が蛍光消光に関与することがわかった。また、逆ミセル系にPy, DMA, メチルビオロゲン(MV^{2+})を添加した系で(この場合 MV^{2+} は逆ミセル水滴中に存在している)過渡吸収を測定した。ミセル界面付近でgeminate RIPが生成するならば、 $Py^{\cdot-}$ と水滴内の MV^{2+} 間の電子移動による $MV^{\cdot+}$ の吸収が観測されるはずである。測定した結果、 $MV^{\cdot+}$ の吸収が観測され、ミセルサイズが大きい系で生成量はより多くなった。

以上のことから、エキシプレックスの逆ミセル水滴による蛍光消光機構は以下のように説明される。エキシプレックスが拡散によりミセル界面に近付くと、エキシプレックス内で電荷移動が進む(${}^1(Py^- \sim DMA^+)$)。ミセルサイズが小さい場合、 ${}^1(Py^- \sim DMA^+)$ は専ら項間交差により失活が促進されるが、ミセルサイズが大きい系では、geminate RIP生成過程によっても失活が促進される。

以上のように、外部磁場効果を定量性に優れたE-A法を用いて測定することにより、Py-

DMA エキシプレックスのミセル界面でのダイナミクスを初めて解明することができた。本研究で用いた測定方法は、電子移動が関与するミセル系の反応機構の解明に非常に有効であることがわかった。

第2章 7, 8-Benzoquinoline (BQ) と Phenanthridine (PH) の励起緩和

極性溶媒としてエタノールを、無極性溶媒として3-メチルペンタンを主に用いた。

2-1 BQ の励起緩和

エタノール, 3-メチルペンタンのいずれの溶媒中でも S_1 は π, π^* 性である。蛍光量子収量 ϕ_f と項間交差の量子収量 ϕ_{isc} の和は1になる。よって, BQ の S_1 からの励起緩和には項間交差以外の無輻射失活は関与していない。また, S_2 は n, π^* 性と考えられるが, 極性溶媒においても無極性溶媒においても, $S_1 - S_2$ のエネルギー差が大きいため, S_1 からの緩和に S_2 は寄与せず, 温度に依存する項間交差過程は, $S_1 (\pi, \pi^*) \rightarrow (\Delta E) T_n (\pi, \pi^*) \rightarrow T_1 (\pi, \pi^*)$ で起こる。

2-2 PH の励起緩和

エタノール, 3-メチルペンタンのいずれの溶媒中でも S_1 は π, π^* 性である。また, どちらの溶媒においても, ϕ_f と ϕ_{isc} の和は1にはならない。よって, PH では, S_1 からの緩和に項間交差以外の無輻射失活が関与している。また, BQ とは異なり, $S_1 - S_2$ エネルギー差が小さく, S_1 からの緩和に $S_2 (n, \pi^*)$ が関与する。温度に依存する項間交差過程は, 高温部では主に $S_1 (\pi, \pi^*) \rightarrow (\Delta E_2) S_2 (n, \pi^*) \rightarrow T_n (\pi, \pi^*) \rightarrow T_1 (\pi, \pi^*)$ で, 低温部では $S_1 (\pi, \pi^*) \rightarrow (\Delta E_1) T_n (\pi, \pi^*) \rightarrow T_1 (\pi, \pi^*)$ で起こる。PH では, 水素供与性の溶媒からの水素原子引き抜き反応が起こる。この反応は励起一重項からも励起三重項からも進行する。

2-3 近接効果に関する考察

BQ では, $S_1 - S_2$ エネルギー差が大きいので, 近接効果は S_1 からの緩和に寄与しない。PH では, 溶媒からの水素引き抜き反応が起こらないと予想されるベンゼン中でも, $\phi_f + \phi_{isc} \ll 1$ である。しかし, ベンゼンの T_1 状態が PH の S_1 や項間交差に関与する T_n とエネルギー的に非常に近く, ベンゼン溶液での PH の T_1 収量に溶媒分子への分子間エネルギー移動が関与し, 見かけ上 ϕ_{isc} が小さくなっている可能性がある。PH の励起緩和に近接効果の寄与があるか否かの結論は, 無極性で, PH と反応が起こらないような溶媒中での研究を持たねばならない。

第3章 極性溶媒中での酸素分子による蛍光消光

酸素分子による有機化合物の蛍光消光が拡散律速 k_{diff} に近い速度で起こるためには, 次の3つの条件を満たしていることが必要であることがわかった。

- ① 蛍光体と酸素分子の CT 状態のエネルギーが蛍光体の S_1 エネルギーよりも低いこと
- ② 蛍光体の $S_1 - T_1$ エネルギー差が 1O_2 のエネルギー 0.98eV よりも大きいこと

③ 蛍光体の S_1 の近傍に位置する高励起三重項準位のエネルギーが S_1 よりも低いこと

これら 3 つの条件すべてを満たさない場合、酸素分子によりほとんど蛍光消光を受けない。アクリジニウムイオン類がこれに相当する。このとき蛍光消光の速度 k_q は k_{diff} の $1/100$ 程度にすぎない。

①の条件のみを満たす場合、 k_q は拡散律速より 1桁程度小さくなる、 $k_q \sim (1/10)k_{diff}$ 。電子供与性基であるアミノ基がついたアクリジニウムイオンがこれに相当する。

②, ③の条件は満たすが①は満たさない場合、 k_q は $(1/3 \sim 1/8)k_{diff}$ である。アセトニトリル溶液における 2, 9, 10-Tricyanoanthracene (TrCA) や 2, 6, 9, 10-Tetracyanoanthracene (TeCA), ベンゼン溶液での Cyanoanthracene (CA) がこれに相当する。

②あるいは③のいずれかと①の条件を満たす場合は、 $k_q \lesssim k_{diff}$ となる。これは、アセトニトリル溶液での CA や 9, 10-Dicyanoanthracene (DCA) に相当する、 $k_q \sim (1/3)k_{diff}$ 。

すべての条件を満たす場合は、蛍光消光は拡散律速で起こる。

多くの有機化合物は、無極性溶媒においても①の条件を満たす。さらに、一般的に②や③の条件をも満たしている。よって、多くの有機化合物の蛍光消光は、無極性溶媒中でも拡散律速で起こる。

論文審査の結果の要旨

ピレンとジメチルアニリンのエキシプレックス蛍光は逆ミセル水滴の存在により消光される。逆ミセル水滴はその濃度と大きさを制御することができ、多様な光化学反応の場を与える。エキシプレックス蛍光の消光機構についてはほとんど不明であり系統的な研究が望まれていた。

発光、吸収を同時に測定する閃光法を用いて磁場効果を定量的に測定することにより正確な情報量を増大させた。アニオン性界面活性剤である AOT、溶媒はペプタンを用いた。逆ミセル水滴によるエキシプレックス蛍光消光の速度はミセルサイズが大きくなると非常に大きくなるが、逆ミセル水滴により誘起される項間交差の速度はミセルサイズによらない。ミセルサイズが小さい系では蛍光消光はすべて項間交差過程である。ミセルサイズが大きい系では三重項ピレンの生成量に対する磁場効果から、ジメチルアニリンからピレンへの電子移動によるラジカルイオン対の生成が蛍光消光に関与することがわかった。また逆ミセル系に、水滴中にしか存在できないメチルビオロゲンを添加するとメチルビオロゲン・カチオンラジカルの過渡吸収スペクトルが観測された。ミセルサイズが大きい系ではカチオンラジカルの生成量は増大する。このことはラジカルイオン対のピレンアニオンラジカルと水滴中のメチルビオロゲンとの間で界面を通しての電子移動が起ったことを示している。ミセルサイズの小さい場合にはエキシプレックスは界面付近まで拡散できず、項間交差の過程のみにより失活される。サイズの大きい系では項間交差の他に界面近傍で起るラジカルイオン対生成による失活過程の寄与が大きくなる。

アニオン性界面活性剤である BHDC を用いて研究を行い AOT の場合と同様に反応場と消光機構との関連を明らかにした。

続く章においては複素還化合物の低温有機ガラス相における励起緩和過程に関して有用な知見が得られている。さらに極性溶媒相における励起分子の酸素分子による消光機構が述べられていて消光の条件についての知見が得られている。

以上のように各相における励起分子ダイナミックスの多くについて有益な知見が得られ光化学の分野における貢献は大きい。

佐藤千佳提出の論文は本人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。よって佐藤千佳提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。