

氏 名	板 谷 謹 悟
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 2 年 3 月 2 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	電解化学発光に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 外島 忍
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 天野 杲 東北大学教授 会田 高陽 東北大学教授 松田 実

論 文 内 容 要 旨

化学反応によって起こりうる発光現象は、いわゆる化学発光として古くから知られているものであり、例としてホタルあるいは海ホタル等の生体化学発光があげられる。しかし、これらの化学発光の機構は化学結合の生成，開裂等が起こる為非常に複雑なものが多く，現在でも不明な点が多い。

本論文で述べられている発光は，化学反応としては非常に単純な電子移動反応によって起こる化学発光であり，方法論的意味を含めて電解化学発光（Electrogenerated Chemiluminescence）として知られているもので，1964年Hercules, Chandrossにより最初に発見されたものである。

電気化学系における，光と電気エネルギーの相互関係，もしくは相互のエネルギー変換は極めて興味あるものであり，近年のエネルギー危機以来にわかに電気化学系が注目を集めているのも，一つには電気化学系が，光と電気エネルギーの相互変換にとって理想的であるものと考えられて

いるからであろう。電解化学発光はそうしたエネルギー変換から見ると、電気エネルギーの光エネルギーへの変換過程であり、ある意味ではその逆過程である光から電気エネルギーへの変換と表裏一体をなすものと考えられる。

基礎的にも電解化学発光は、電子移動反応による励起状態の生成という問題を呈示しており、極めて興味あるものと考えられる。

以上の諸点を鑑み、本論文は7章から成っている。

第1章は**緒論**であり従来まで集積されてきた結果を著者の考察を入れながら包括的にまとめ、明確な点あるいは不明な点を明らかにしつつ、本研究の目的が述べられている。

電解化学発光の典型的な系はジメチルホルムアミド (DMF) 等の非プロトン性溶媒中に芳香族炭化水素 (例えば9, 10-ジフェニールアントラセンあるいはルブレン) を溶解し、電気化学的にそのラジカルアニオンとカチオンを交互に生成すると、溶液内でイオンラジカル間の電子移動反応が起こり電極近傍から発光が起こるものである。この系 ($A^{\cdot-}/A^{\dagger}$ 系) は理論的に極めて興味ある系ではあるが、ラジカルカチオンの不安定性の為に定量的研究は数少なく、芳香族アミン等の安定なラジカルカチオンを作る化合物と芳香族炭化水素の混合系 ($A^{\cdot-}/D^{\dagger}$ 系) がこの方面の研究の大部分を占めている。

$A^{\cdot-}/D^{\dagger}$ 系の電解化学発光機構は溶媒の極性に大きく依存し、極性の高い溶媒中では発光の量子収量が非常に低いT-routeが支配的となり、極性の低い溶媒中では励起電荷移動錯体 (Exciplex) を経由するE-routeが重要となってくる。このExciplex等のケイ光性準安定状態が電解化学発光において本質的役割りを演ずるものと考え、本研究の目的の第一をExciplex及びそれに準ずるケイ光性準安定状態の検討においた。

第二の目的として新しい電解化学発光系の開発においた。第一の目的の為に第2章、第3章及び第4章が記されている。第二の目的には第4章、第5章及び第6章が記された。

第2章は**ジグライム中での電解化学発光の検討**が述べられている。溶媒に極性の小さなエーテル系ジグライムを使用し、電子供与体に芳香族炭化水素のラジカルアニオン、電子受容体にトリ-p-トリルアミンのラジカルカチオンを用いた場合、多くの組み合わせに振動構造のないブロードな発光帯を認め、これをExciplexケイ光と帰属した。芳香族炭化水素にアントラセン及びそのメチル誘導体を用いた場合の電解化学発光スペクトルとWeller等によって報告されたテトラヒドロフラン (THF) 中の化学発光スペクトルとの対比から、ジグライム中での電解化学発光機構をE-routeと推定した。

芳香族炭化水素及びトリ-p-トリルアミンの酸化還元挙動についても本章で詳細に述べられている。

第3章は**ジグライム中での化学発光の検討**が述べられている。第2章の電解化学発光の検討を

踏えて、反応機構をさらに詳細に議論すべく実験がなされた。化学的に調製した芳香族炭化水素のラジカルアニオン溶液とトリ-p-トリルアミンのラジカルカチオン溶液を混合する事により起こる化学発光の定量的測定から化学発光の量子収量を決定した。

発光スペクトルを発光種から分類すると、次の様になった。

- (i) 芳香族炭化水素のケイ光と Exciplex ケイ光が観測された系。
- (ii) トリ-p-トリルアミンのケイ光と Exciplex ケイ光が観測された系。
- (iii) 芳香族炭化水素、トリ-p-トリルアミン及び Exciplex ケイ光が同時に観測された系。

電子移動反応のエネルギー考察より、上述の発光スペクトルの特徴は反応機構が E-route である事を示すものであると説明された。

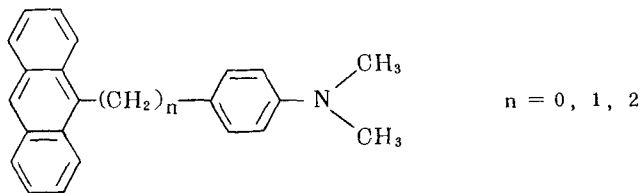
光励起による方法で、トリ-p-トリルアミンによるアントラセン及びそのメチル誘導体のケイ光消光過程を検討した。ジグライム中での Exciplex は比較的安定であり、アントラセン/トリ-p-トリルアミンの Exciplex ケイ光量子収量は 0.267 であった。これらの値より化学発光における Exciplex 収率を求め約 0.01 ~ 0.05 を得た。1% から 5% の高い収率で Exciplex が生成しており、極めて Exciplex が重要な役割りを演ずる事がわかった。

ケイ光の温度変化の検討から、Exciplex は直接的に生成するものであり E-route が最も主要な反応機構であるものと考えられた。

ジグライム中の化学発光の定量的検討から、第 2 章で述べた電解化学発光との関連も本章で述べられている。

第 4 章は電解化学発光における分子内 Exciplex 生成とその役割りに関する検討 が述べられている。電解化学発光の検討の際には極性の高い溶媒の使用が望ましいが、一方において Exciplex は極性溶媒中で不安定であり、ケイ光性準安定状態として期待する事は出来ない。この主な要因は Exciplex が分子間で生成される極めて極性の高い錯体である事によるものと考えられる。そこで芳香族炭化水素と芳香族アミンを化学結合で結び、分子内的に Exciplex を作るなら、極性溶媒中でも安定なケイ光性準安定状態を期待出来るであろう。

検討した化合物は次の様な構造を有し、電解化学発光としては初めて検討されたものである。



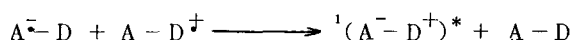
溶媒としてアセトニトリル (AN) を用いた場合の酸化還元挙動より上記の化合物において、N,N-ジメチルアニリン環及びアントラセン環はほぼ独立に酸化、還元反応に寄与する事がわかっ

た。

電解化学発光は、 $n = 0, 1, 2$ とも非常に強く起こり、それぞれの発光スペクトルは分子内 Exciplex ケイ光と完全に一致した。光励起によって観測されるケイ光スペクトル上にはアントラセン環のみが励起された状態 (Local excited state: L.E. state) からの、いわゆる L.E. ケイ光が見られるが電解化学発光には認められなかった。

$n = 0$ についての発光量子収量は非常に高く (0.011)，極性溶媒中で従来まで行われていた $A^{\cdot-}/D^{\cdot+}$ 系と比較しておよそ3桁程大きな値となった。

発光-時間曲線の解析，電子移動反応のエネルギー考察等から，次の様な機構を呈示した。分



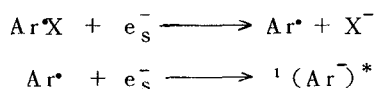
子内 Exciplex (${}^1(A^{\cdot-}D^{\cdot+})^*$) は電子移動反応によって直接生成し発光が起こるものである。

分子内 Exciplex 系の電解化学発光が重要であり，今後の研究方向を示す結果となるであろう。

第5章は溶媒和電子による解離反応を伴う電解化学発光の検討が述べられている。前章まで述べた系あるいは従来まで報告された系はすべて分子間電子移動反応によって起こる電解化学発光であったが，溶媒和電子自身が電子供与体として働く発光系を初めて見出し，多数の化合物についての実験が行われた。

ヘキサメチルホスホロトリアミド (HMPA) を溶媒とすると，電気化学的に溶媒和電子を容易に生成する事が可能である。N-トシルカルバゾールを含む HMPA 溶液に溶媒和電子を生成すると，それと同時にカルバゾールアニオンのケイ光に完全に一致する発光が起こる。

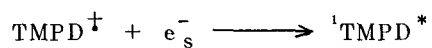
これは次の様に，解離電子移動反応によって生成するカルバゾール中性ラジカル (Ar) と溶媒



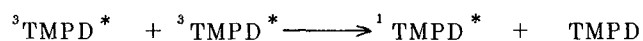
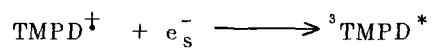
和電子 (e_s^-) との電子移動反応による，アニオンの励起一重項生成であるとして説明された。系統的な化合物の検討から，多くの場合発光を見出し，上述の反応機構の正当性を得た。

第6章は溶媒和電子と芳香族アミンラジカルカチオンとの再結合型電解化学発光の検討が述べられている。第5章で述べた溶媒和電子による電解化学発光の素反応は中間体として生成する中性ラジカルとの電子移動反応である為，複雑な様相を呈する場合も認められた。本章では N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) に代表される芳香族アミンのラジカルカチオンと溶媒和電子との電子移動反応が述べられている。

溶媒に HMPA を用い TMPD のラジカルカチオンと溶媒和電子を交互に電気化学的に生成すると発光が起こり，次の様な反応機構に従って TMPD の励起一重項が生成するものと考えられた。



しかし、次に示す T-route の寄与については正確な判断を下せなかった。



同様な検討を数種の芳香族アミンについて行い興味ある結果を得た。

上述の電解化学発光は、古くから知られていた 77°K 固体マトリックス中での再結合発光と極めて関連深く、光化学反応の初期過程との対比から重要な結果と思われた。

第 7 章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

支持塩を含む非水溶媒に縮環芳香族炭化水素を溶かした溶液を電解すると電解化学発光が見られる。これは電極反応により生成する分子の電子励起状態の変化によるもので、原子間の結合には大きな変化がない単純な化学系であるために、電気化学的には励起種の挙動の、光化学的には発光機構解明のための格好な対象であると同時に、電気から光への新しい変換方法としても期待されるものである。本論文はこの発光において本質的な役割を演ずると思われる Exciplex 等のケイ光性準安定状態の検討と、溶媒和電子を用いる新しい発光系の研究を行ったもので7章より成る。

第1章は緒論である。第2および3章ではジグライム中でのそれぞれ電解化学発光および化学発光について検討している。アントラセン誘導体とトリ（p-トリル）アミン系等のボルタンメトリーと電解化学発光との対比、および化学発光との対応、発光の相対および絶対量子収量の測定などから反応機構に対するエネルギー的考察を加え、電解化学発光は Exciplex なるケイ光性準安定状態を経由して励起一重項を生成する、いわゆる E ルートで進行すると推論している。

電解化学発光はイオン対が解離し易い極性溶媒を用いるのが好ましい。しかし極性の高い溶媒中では発光の量子収量が激減する。これを回避するためには分子内 Exciplex の形成が必要である。第4章はアントラセン- $(\text{CH}_2)_n$ -N, N-ジメチルアニリン ($n = 0, 1, 2$) 等の電解化学発光を検討したもので、発光スペクトルは分子内 Exciplex ケイ光に帰属できること、その分子内 Exciplex は電子移動反応により直接生成すること、アセトニトリル中で発光の量子収量が甚だ大きいことなどを見出した。これらは高く評価できる新知見である。

第5および6章は溶媒和電子による、それぞれ解離反応を伴う場合と再結合を行う場合の電解化学発光を述べたもので、ヘキサメチルホスホリックトリアミドを溶媒とし、N-トシルカルバゾール、9-クロロフルオレンおよびテトラメチル-p-フェニレンジアミン等について電解化学発光を研究し、解離反応を伴う場合は中性ラジカルと、再結合を行う場合はラジカルカチオンと溶媒和電子間の電子移動反応によって発光がおこることを見出した。

以上要するに、本論文は電解化学発光に関して新しい系を見出し、またその機構に本質的な検討を加えたもので、電気化学および光化学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。