

氏 名	波 田 野 義 比 古 は た の よ し ひ こ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 517 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 52 年 7 月 23 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	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the Fluorescence Quenching and Exciplex Formation in the Inter- and Intramolecular Systems (分子間及び分子内系における螢光消光とエキサイプレックス形成に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教 授 西 島 安 則 教 授 中 島 章 夫 教 授 東 村 敏 延

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電子励起状態にある分子と基底状態にある分子の間での電荷移動相互作用によって動的な過程で形成されるエキサイプレックスについて行なった光物理学的研究をまとめたもので、序論、本文 3 編 7 章及び総括よりなっている。

序論は本研究の目的を述べて論文全体の構成を記したものである。

第 1 編第 1 章では、エキサイプレックスに関するこれまでの研究の成果を展望し、エキサイプレックス形成の光物理学的過程としての特質と、その光化学反応初期過程としての重要性について述べ、またエキサイプレックス形成の動的過程の解明が分子運動の研究分野でもつ意義についても論じている。

第 2 編は、溶液中での分子間でのエキサイプレックス形成についての研究をまとめたものである。

第 2 章では、N—エチルカルバゾール [ECZ] とテレフタル酸ジメチル [DMTP] の間での分子間エキサイプレックス形成の動力学的研究の成果について述べている。トルエン中で励起された ECZ より発する螢光は DMTP の存在によって消光され、新たに長波長側に ECZ—DMTP のエキサイプレックス発光が観察されるが、この系の光発光特性を定常光照射下での光定常条件下ならびに、パルス光励起による光過渡条件下において解析し、光発光量子収率と励起寿命の測定値より、光物理学的諸過程の反応速度定数を決定している。エキサイプレックス形成による螢光消光は拡散律速反応であり、励起 ECZ と DMTP との間の作用半径として $5 \sim 6 \text{ \AA}$ の値を得ている。

第 3 章では、さらにこの ECZ—DMTP エキサイプレックス形成の機構とエキサイプレックスの構造についての知見を得るため、極性の広範囲に異なる各種の溶媒中で螢光消光とエキサイプレックス発光の解析を行ない、また、同時にこれらの系についてレーザー・フォトリシスによってエキサイプレックスの吸収を測定した結果について述べ検討を加えている。エキサイプレックスが極めて極性の強い電子構造をもち、非極性溶媒中でもイオン対的挙動を示すことが明らかとなった。したがって、ECZ—DMTP 系における螢光の消光は励起 ECZ に DMTP が $5 \sim 8 \text{ \AA}$ の距離に近づいたときに起こる電子

移動によると結論している。

第4章では、この電子供与体である励起 ECZ より電子受容体である消光剤分子への電子移動機構をさらに確かめる目的で、DMTP に加えて、ベンゼンモノカルボン酸メチルよりベンゼンヘキサカルボン酸ヘキサメチルに至る12種類の一連のベンゼンのカルボキシルメチル置換体について励起 ECZ より蛍光の消光作用と形成されるエキサイプレックスの発光特性を調べている。これらの消光剤分子の電子親和力はポーログラフによる還元電位より評価しているが、蛍光消光の作用半径は電子親和力の増加に伴って増加し、5~15 Å にわたっていることが明らかとなった。また、エキサイプレックスの発光の波数と〔(酸化電位) - (還元電位)〕の間に比例関係の成立することも確かめられた。

第3編では、ECZ の分子間エキサイプレックス形成について行なった基礎的研究によって得られた知見に基づいて、メチレン鎖の一端にカルバゾール基が他端にテレフタル酸メチル基が結合したモデル分子〔(CZ) - (CH₂)_n - (TPM)〕について、分子内でのエキサイプレックス形成の機構を研究した成果についてまとめている。

第5章では、まず、このモデル化合物のメチレン鎖長 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ のものそれぞれについて光発光特性を2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) 中で温度 -120° より 30°C の範囲にわたって測定し、蛍光の消光機構を検討している。分子内エキサイプレックス形成機構として、分子鎖端の CZ 基が励起された瞬間に他端の TPM 基が作用半径内にあって、直ちに電子移動が起こる“静的”消光と、CZ 基の励起寿命中に分子鎖運動の結果 TPM 基が作用半径の距離に到達して電子移動が起こる“動的”消光の両機構があるとして、測定結果が合理的に解析できるとしている。このような仮定の下に求められた作用半径は9 Å 以内であった。エキサイプレックスの構造としては、両基間にあまり厳密な立体的配位の条件はないと結論している。

第6章では、これらの分子内エキサイプレックス系における CZ の三重項励起状態の生成について研究した結果を述べている。 77°K での CZ の燐光測定と、室温でのレーザー・フォトリシスによる光過渡現象の測定結果から、この系においては、三重項励起状態の生成は励起後極めて速く観察され、エキサイプレックス形成との競争反応として三重項への遷移が起こると結論している。このことは、非緩和の電荷移動状態からの動的過程が決定因子であることを意味している。

第7章では、この第3編の分子内エキサイプレックス形成の研究に用いたモデル化合物のコンホメーションの平衡分布を計算して、光物理学的研究から得られた結論と対比し検討を加えている。分子鎖末端間距離の分布と分子内での“静的”消光の比率の関係から推定される作用半径は9~10 Å であり、良い一致を示している。さらに、この分子内での蛍光消光とエキサイプレックス形成の光物理学的過程は、励起寿命中の分子鎖運動に支配されることから、将来、分子鎖運動の研究に有効な研究方法を与えるものであると論じている。

最後に、総括では、この論文にまとめた研究の各段階での成果を述べて、全体の結論としている。

論文審査の結果の要旨

電子励起状態にある分子と基底状態にある分子との間での電荷移動相互作用によって形成されるエキ

サイプレックスは、光物理学的に極めて興味あるとともに、この反応過程は種々の光化学反応の初期過程を解明するための重要な研究課題である。特に、この10年間に光発光現象のナノセカンド域での時間分解測定技術が著しい進歩を遂げ、また、レーザー・フォトリシスの最近の発達によって、励起錯体形成の動的過程の研究はますます活発となり顕著な成果を挙げつつある。

本論文は、カルバゾール (CZ) の励起状態を電子供与体 (D) とし、テレフタル酸ジメチル (DMTP) を電子受容体 (A) とした系を中心として、分子間でのエキサイプレックス形成について基礎的研究を重ね、さらに、この両者を分子鎖の両端にもつ種々の鎖長のモデル化合物 $(\text{CZ})-(\text{CH}_2)_n-(\text{TPM})$ について分子内でのエキサイプレックス形成に関して行なった研究の結果をまとめたものである。

得られた主な成果は次のようである。

1) N—エチルカルバゾール (ECZ) の溶液中での DMTP による ECZ 蛍光の消光は、蛍光量子収率および蛍光減衰過程の測定から拡散律速反応であることが確かめられた。そして、その作用半径は溶媒の極性が増加するに従って大きくなるが、 $5 \sim 8 \text{ \AA}$ であることが明らかとなった。

2) ECZ の蛍光消光に伴って、ECZ—DMTP のエキサイプレックスが形成されるが、この分子間エキサイプレックスの発光特性およびレーザー・フォトリシスによる過渡過程の測定から、エキサイプレックスは極めて極性の強い電子構造をもつことが確かめられた。このことは、電子親和力の異なる類似の構造をもった各種の消光剤分子についても確かめられた。そして、この系における蛍光消光は $5 \sim 15 \text{ \AA}$ の距離に近づいた消光剤分子への励起 ECZ からの電子移動反応であると結論された。

3) 分子内での蛍光消光とエキサイプレックス形成を研究するため合成されたモデル化合物 $(\text{CZ})-(\text{CH}_2)_n-(\text{TPM})$ [$n=1, 2, 3, 4, 5, 10$] において、蛍光の消光は CZ の励起の瞬間において TPM 基がその作用半径内にあるときの“静的”消光と、分子鎖運動によって CZ の励起寿命中に分子鎖末端間が接近して起こる“動的”消光の両機構によって解析できることが示された。低温実験から求められる作用半径は $9 \text{ \AA}$ 程度であり、この値は分子鎖のコンホメーションの計算から求められた値とよい一致を示した。

4) 分子内エキサイプレックス系での CZ 燐光測定とレーザー・フォトリシスによる励起種の測定結果から、CZ の三重項励起状態の形成はエキサイプレックスを経由することなく、非緩和状態にある電荷移動状態よりの遷移が決定因子であると結論された。

以上、要するに本論文は、分子間及び分子内系での蛍光消光とエキサイプレックス形成機構について基礎的研究を重ねて、その機構を明らかにし、特に分子内系モデル化合物におけるこの種の光物理学的過程を詳細に解析することによって、これまで結論の得られなかった幾つかの課題に対して明確な解決の根拠を与え、また、今後の分子内反応の研究に新しい途を拓いたものである。学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。