

氏名	斯琴因雅
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第3388号
学位授与の日付	平成19年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	励起芳香族化合物と脂肪族アミン間の多様な励起錯体形成と発光スペクトルの溶媒効果
論文審査委員	教授 山本 峻三 教授 本水 昌二 助教授 末石 芳巳

学位論文内容の要旨

芳香族化合物の蛍光の消光反応において電荷移動型の中間体として蛍光性のエキシプレックスが存在することがよく知られている。そして、それは無極性あるいは低極性の溶媒中で芳香族化合物の蛍光の長波長側に現れる発光バンドにより特徴づけられる。一般に励起電荷移動状態が局所的励起状態より低いエネルギーをもつとき分子内や分子間の系においてエキシプレックスは形成される。

本研究では、第一にスチレン (ST) - トリエチルアミン (TEA) 混合系の発光スペクトルをいくつかの THF-プロトン性溶媒の混合溶媒中で測定した。THF 中の ST-TEA 系の発光スペクトルは二つのバンド (304 nm にピークを持つバンド A (ST の蛍光) と 460 nm にピークを持つバンド B (エキシプレックスからの発光)) からなる。THF-プロトン性溶媒の混合溶媒のプロトン性溶媒の割合の増加につれてバンド A の強度は増加し、バンド B の強度は減少する。これらは TEA がプロトン性溶媒との間の水素結合 (あるいはプロトン付加) によりアミン窒素の電子供与性を失うために励起 ST の消光とエキシプレックスの生成が抑えられるためと、溶媒の極性増加のためにエキシプレックスのイオンペアへの変換が促進される効果によることを明らかにした。

次にいくつかの溶媒中で N-ベンジル-N-メチルアミン (BMA) と N, N-ジベンジルアミン (DBA) の蛍光特性について研究した。無極性の溶媒中では BMA と DBA のフェニル基からの蛍光、DBA の分子内エキシマーからの発光が観測される。極性溶媒中では長波長側に新しい発光バンドは観測され、溶媒の極性増加と共にレッドシフトする。アセトニトリル (AN) 中の BMA 溶液にトリクロロ酢酸 (HTCA) を添加すると長波長側の発光バンドの強度が減少し、短波長側のフェニル基からの発光バンドの強度が増加する。長波長側の発光バンドがフェニル基とアミノ基間の相互作用により形成される分子内エキシプレックスからの発光バンドであることを示し、さらに THF-AN 混合溶媒中においてエキシプレックスと双極性溶媒分子との間に錯体が形成されることを明らかにした。

さらに、4-ヒドロキシビフェニル (HBP) と TEA および 1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン (DBU) の系の種々の溶媒中の発光スペクトルと 4-メトキシビフェニル (MBP) 系の結果との比較から、HBP と TEA (DBU) の系においてはアミンの N 原子と HBP の OH 基間の水素結合相互作用による分子間エキシプレックスであることを示し、溶媒効果と温度効果よりエキシプレックスの性質を明らかにした。

論文審査結果の要旨

芳香族化合物の蛍光の消光反応において電荷移動型の間合体として蛍光性のエキシプレックスが存在することがよく知られている。そして、それは無極性あるいは低極性の溶媒中で芳香族化合物の蛍光の長波長側に現れる発光バンドにより特徴づけられる

本研究では、第一にスチレン (ST) - トリエチルアミン (TEA) 混合系の発光スペクトルをいくつかの THF-プロトン性溶媒の混合溶媒中で測定し、プロトン性溶媒の割合の増加につれて ST の蛍光強度は増加し、エキシプレックス発光の強度は減少することを見いだした。これらは TEA とプロトン性溶媒との間の水素結合 (あるいはプロトン付加) によりエキシプレックスの生成が抑えられるためと、溶媒の極性増加のためにエキシプレックスのイオンペアへの変換が促進される効果によることを明らかにした。

次にいくつかの溶媒中で N-ベンジル-N-メチルアミン (BMA) と N, N-ジベンジルアミン (DBA) の蛍光特性について研究した。極性溶媒中では長波長側に新しい発光バンドが観測され、溶媒の極性増加と共にレッドシフトすることを初めて観測した。この発光バンドがフェニル基とアミノ基間の相互作用により形成される分子内エキシプレックスからの発光であることを示し、さらに THF-AN 混合溶媒中においてエキシプレックスと双極性溶媒分子との間に錯体が形成されることを明らかにした。

さらに、4-ヒドロキシビフェニル (HBP) と TEA および 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) の系の種々の溶媒中の発光スペクトルと 4-メトキシビフェニル (MBP) 系の結果との比較から、HBP と TEA (DBU) の系においてはアミンの N 原子と HBP の OH 基間の水素結合相互作用による分子間エキシプレックスであることを示し、溶媒効果と温度効果よりエキシプレックスの性質を明らかにした。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。