

氏名	甲谷 繁
生年月日	
本籍	富山県
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博乙第138号
学位授与の日付	平成9年3月25日
学位授与の要件	論文博士（学位規則第4条第2項）
学位授与の題目	Laser Induced Fluorescence and Transient Absorption Studies on the Excitation Energy Transfer of Free Radicals and Carbenes （レーザー誘起蛍光及び過渡吸収分光法によるフリーラジカルとカルベンの励起エネルギー移動に関する研究）
論文審査委員	（主査） 伊藤 道也 （副査） 中垣 良一, 関崎 正夫 高橋 光信, 谷本 能文

学位論文要旨

Abstract Intermolecular multiplet-multiplet energy transfer and photochemical reactions of aromatic free radicals and carbenes were examined by means of time-resolved fluorescence spectroscopy and laser flash photolysis. The outlines of the results as follows : (1) The mechanism for the energy transfer from dye molecules to 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy radical as well as that from diphenylcarbene (DPC) to dye molecules were characterized as the resonance dipole-dipole interaction. The applicability of Förster theory for the resonance energy transfer systems involving aromatic free and carbenes was demonstrated. (2) The energy transfer analysis was available for the characterization of sublevels of the lowest excited triplet state (T1) of DPC. It was confirmed that the biexponential fluorescence decay of DPC is mainly caused by the different intersystem crossing rate from the corresponding sublevels of T1 to lower energy singlet states. This result indicates that spin-orbit coupling influences intersystem crossing, but not radiative process. (3) The effects of laser excitation intensity and magnetic fields on the primary photochemical process in 1,8-bis [4-(α -diazobenzoyl) phenoxy] octane (BDO) was recognized. On the high density laser excitation, two diphenylcarbene moieties on the ends of alkyl chain (bis-carbene) were simultaneously generated from BDO. The magnetic field effect was observed on the biradical generated by subsequent hydrogen abstraction reaction of bis-carbene.

フリーラジカルと多くのカルベンは基底状態でそれぞれ二重項と三重項のスピン状態をとり、常磁性分子種として知られている。これらの活性種のほとんどは常温下の溶液中で不安定なために、分子間に働く様々な相互作用に対する理解は安定な分子種同士のそれに比べて乏しい。通常分子（一重

項)では、励起状態にある分子から基底状態分子への励起エネルギーの移動は、両分子間で働くクーロン相互作用(双極子-双極子相互作用),あるいは電子交換相互作用によって誘起されることがよく知られている。しかし、フリーラジカルやカルベンのようにスピン多重度が異なる系についてエネルギー移動を定量的に評価した研究はほとんど行われていない。本研究では、スピン多重度の異なる二つのエネルギー移動の系,色素から2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシラジカル(TBPR){一重項-二重項}とジフェニルカルベン(DPC)から色素{三重項-一重項},について、レーザー誘起によるエネルギー供与体(ドナー)の蛍光減衰の解析からエネルギー移動機構の解明を試みた。さらに、エネルギー移動における蛍光減衰について独自の解析を行い、DPCの最低励起三重項状態(T1)における三つの副準位のキャラクタリゼーションと分子内緩和過程を詳細に検討した。また、メチレン鎖両端における二つのDPC部分の光生成過程と反応について、レーザー光による高密度励起の効果と外部磁場による影響を過渡吸収分光法による明らかにした。

1. 一重項-二重項エネルギー移動

双極子-双極子相互作用を仮定したFörsterのエネルギー移動理論によれば、エネルギー移動の臨界移動距離(R_0)は、ドナーの蛍光量子収率(ϕ),および、ドナーの蛍光スペクトルとエネルギー受容体(アクセプター)の吸収スペクトルの重なり積分(J)の大きさに依存する。そこで、双極子-双極子相互作用機構の可能性を検討するために、ドナーには ϕ が大きく、かつその蛍光スペクトルがTBPRの吸収スペクトルと重なる色素(クマリン153, DCM, ナイルレッド)を用いた。アクセプターのTBPRは、脱気した室温溶液中で安定に存在できることから、試料中のTBPR濃度が正確に決定され、定量的な評価が可能となる。

各TBPR濃度における色素の蛍光減衰曲線は、77Kの2-メチルテトラヒドロフラン剛性溶媒中で均一に分布した試料にレーザーパルス(波長:432 nm, FWHM~60ps)を照射し、ストリークカメラシステムで検出した。いずれの色素の蛍光減衰もTBPRの濃度とともに速くなるのが観測された。一例として、各TBPR濃度でのDCMの蛍光減衰曲線をFig. 1に示す。これらの蛍光減衰曲線の解析は、双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動を仮定した減衰関数を用いて行った。その結果、それぞれの(色素/TBPR)系に対する R_0 値はクマリン153で2.0 nm, DCMで2.7 nm, ナイルレッドで3.1 nmと求められ、いずれも2.0 nm以上にわたる長距離エネルギー移動であることが示された。また、これらの値は ϕ と J の大きさから見積もった R_0 値ともよく一致しており、フリーラジカルの関与したエネルギー移動でも、双極子-双極相互作用による機構が働いていることが明らかとなった。

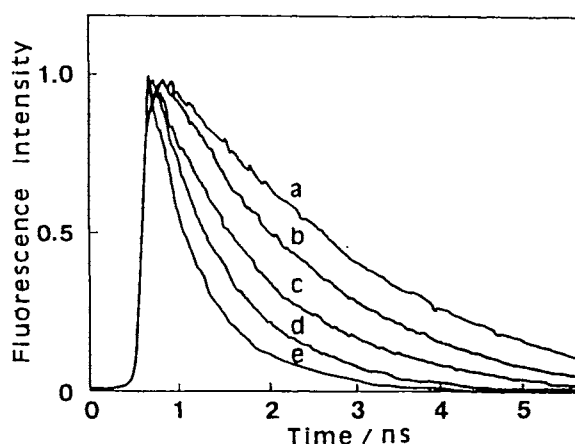


Fig. 1. Fluorescence decay curves of DCM in MTHF with (a) 0, (b) 6.0, (c) 12.4, (d) 21.6, and (e) 32.1 mM TBPR at 77K.

2. 三重項-一重項エネルギー移動とDPCの励起状態緩和過程解明への応用

77Kのエタノール剛性溶媒中におけるDPCの蛍光減衰曲線は、二つの寿命成分($\tau = 25$ ns, 115 ns)の重ね合せとして観測され、それらの成分比(速い:遅い)はほぼ1:2となった。これは、DPCのT1における三つの副準位のうちの 하나가他の二つよりも寿命が短いことに起因すると考えられる。この原因を究明するために、DPCのT1におけるそれぞれの副準位から色素へのエネルギー移動の R_0 値を求め、さらに ϕ , 輻射速度定数(K_r), および無輻射速度定数(K_{nr})の値を見積もるという独自の手法によって、各副準位の分子内緩和速度を比較検討した。

Table 1. Estimated Values of Fluorescence Quantum Yields (ϕ), Radiative Rate Constant^a (K_r), and Nonradiative Rate Constant^b (K_{nr}) in Ethanol Glass at 77K

acceptor	fast component			slow component		
	ϕ	$k_r / 10^6 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^6 s^{-1}$	ϕ	$k_r / 10^6 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^6 s^{-1}$
Rh6G	0.09	3.7	36	0.46	4.0	4.7
RhB	0.11	4.3	36	0.47	4.2	4.5

^a $k_r = \phi / \tau$, τ is fluorescence lifetime for each component.

^b $k_{nr} = (1 - \phi) / \tau$

77K のエタノール中に均一に分散した DPC と色素（ローダミン 6G，または，ローダミン B）の混合試料にレーザーパルス（波長：460 nm，FWHM～6ns）を照射したところ，色素による DPC 蛍光のエネルギー移動消光が確認された。そこで，消光された DPC の蛍光減衰曲線について，二つの減衰成分を考慮したエネルギー移動の解析を行った結果，Ro 値はいずれの寿命成分についても，3.5 nm 以上にわたる長距離エネルギー移動であることが示された。次に，各成分の Ro 値から Förster 式の関係を用いて各成分の ϕ を求めたところ，Table 1 に示すように遅い成分の値は速い成分のそれに比べて 5 倍程度大きいことが分かった。さらに ϕ と寿命の関係から各成分の K_r ， K_{nr} の値が Table 1 のように決定された。これらの値を各成分で比較したところ， K_r はふたつの蛍光成分でほぼ同じ値となるが， K_{nr} は短い寿命成分の値が長い寿命成分のそれよりも 8 倍大きいことが示された。この結果から，各 T1 副準位における寿命の違いは，一重項状態への項間交差（無輻射遷移）速度が副準位によって異なるためと解釈される。したがって，DPC の励起状態におけるスピン軌道相互作用は，項間交差にのみ作用し，発光過程には影響を与えないことが明らかとなった。

3. 1,8-bis [4-(α -diazobenzoyl)phenoxy] octane (BDO) の光反応におけるレーザー光強度と外部磁場効果

室温ベンゼン溶液中における BDO のレーザーパルス (308 nm, FWHM～10ns) による高密度励起の結果，メチレン鎖両端の二つのジフェニルジアゾメタン部分が，レーザーパルス内で励起され，二つの DPC 部分が同時に生成する過程は，以下の二つの実験事実によって確認された。

- (1) カップリング反応による環状オレフィン体の生成
- (2) メチレン鎖両端の DPC 部分の水素引き抜き反応によって生成するビラジカル of 外部磁場による長寿命化

一方，レーザー光強度を低下させるといずれの反応も観測されなくなった。以上のことから，レーザー光強度によって BDO の反応経路を選択できることが示された。

学位論文の審査結果の要旨

安定分子間の電子励起エネルギー移動は，同一の電子スピン状態間（一重項—一重項および三重項—三重項間）については，実験的にも理論的にも確立している。しかし，一般的に異なる電子スピン状態間のエネルギー移動については，実験的にも理論的にも確立されていない。本論文は，不安定分子種としてフリーラジカル（二重項状態）とカルベン（三重項状態）を用い，ナノ秒・ピコ秒時間分解レーザー分光法により一重項—二重項エネルギー移動，三重項—一重項エネルギー移動の機構を明らかにしたものである。

- 1) 色素分子の蛍光を比較的安定なフリーラジカルにより消光させ，その励起一重項—二重項間のエ

エネルギー移動を励起双極子-双極子相互作用を仮定することにより解析した。その結果、一重項-二重項エネルギー移動でも Förster のエネルギー移動の理論が適用できることを示した。

- 2) 三重項-一重項エネルギー移動の解析から、カルベンの三重項副準位の明確なキャラクター化を行った。カルベンの蛍光減衰が複数の指数関数であらわされることは、三副準位から一重項への項間交差速度の違いによるものであることを明らかにした。
- 3) メチレン鎖末端ジアゾ化合物からカルベンの生成に対するレーザー光強度依存性とピラジカル中間体寿命に対する外部磁場効果を検討した。これによりレーザー光強度によるカルベン生成と後続反応の制御の可能性を示した。

以上から、本論文の内容は「博士（理学）」に値するものと判定する。なお、本論文のレベルは、既に参考論文として国際的に評価の高い論文誌に公表されていることから明確である。