

氏名(本籍)	かね こ ゆう じ (山梨県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,436号		
学位授与年月日	平成7年7月31日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Excitation Wavelength Dependence in Photoreduction of Phthalocyanines (フタロシアニン類の光還元反応における励起波長依存性)		
主査	筑波大学教授	工学博士	細見 彰
副査	筑波大学教授	理学博士	安藤 亘
副査	筑波大学教授	理学博士	菊池 修
副査	筑波大学助教授	理学博士	櫻木 宏親

論 文 の 要 旨

金属フタロシアニンは耐熱性、耐光性に優れた堅牢な色素として注目され、最近では有機感光体としてのフタロシアニンの有用な機能を利用する試みが行われている。そのような試みの中で、可視光には堅牢な金属フタロシアニンを含むある種のポリマーに紫外光を照射すると、金属フタロシアニンが褪色することが発見された。金属フタロシアニンは一般に可視部と紫外部にそれぞれQ帯およびSoret帯と呼ばれる吸収帯を有するが、上述のフタロシアニンの褪色は各々の吸収帯を励起した場合に色素の挙動が異なることに対応し、この励起波長依存性は、色素の実用面のみならず、フタロシアニンの励起状態の挙動という基礎的な観点からも興味深い現象である。

本論文は、フタロシアニンの褪色の原因として、ポリマー中のアミノ基が電子供与体となり、フタロシアニンを光還元する可能性を考え、それを検証し、さらに、フタロシアニンの褪色を防ぐための対策を提案するために、水溶性および油溶性のフタロシアニンについて、それぞれアミン存在下の光化学的挙動をとくに励起波長依存性の観点から研究したものである。

第一章では、水溶性の亜鉛および銅テトラスルホナートフタロシアニンの光還元について、各種のアミン存在下の含水アセトニトリル中の還元の量子収率を測定し、トリエタノールアミン存在下、光還元はQ帯を励起する656nm光では進行せず、Soret帯を励起する365nm光により、 10^{-3} 程度の量子収率で、フタロシアニンの一電子還元体が生成することを見つけた。また、トリエタノールアミン以外の電子供与体としては、トリエチルアミンやエチレンジアミン四酢酸が還元剤として有効であるが、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどは有効ではないことを見つけた。さらに、色素の過渡吸収の測定、色素の発光の量子収率とアミンによる消光速度の測定、色素の還元電位の測定と一電子還元の自由エネルギー変化の算出などに基づいて、還元機構を考察した。その結果、光還元はフタロシアニンの最低励起一重項や最低励起三重項からは進行せず、亜鉛テトラスルホナートフタロシアニンでは、高い励起三重項状態から、銅テトラスルホナートフタロシアニンでは、高い励起一重項状態から光還元が進行することを見つけた。

第二章では、油溶性のオクタプトキシフタロシアニン類の光還元をエタノール中で調べ、定常光照射における量子収率の励起波長依存性、一波長および二波長励起のレーザーフラッシュホトリシス、発光の量子収率の励起波長依存性などの測定を行った。このオクタプトキシフタロシアニンおよびその銅錯体の場合にも、亜鉛および銅テトラスルホナートフタロシアニンの場合と同様に、トリエタノールアミン存在下、光還元は可視光照射では

進行せず、紫外光照射の場合に限ってフタロシアニンの一電子還元体が生成することを見つけた。さらに、光還元がフタロシアニンの最低励起一重項や最低励起三重項からは進行せず、反応にはテトラスルホナートフタロシアニンの場合とは異なる非発光性の高い励起一重項が関与している可能性が高いことを指摘した。

第三章では、亜船テトラスルホナートフタロシアニンにニトロフェニル基やシアノフェニル基を導入することにより、フタロシアニンの紫外光照射による褪色が抑制されることを実証した。すなわち、電子受容性の高いニトロフェニル基またはシアノフェニル基を導入することにより、トリエタノールアミン存在下の紫外光照射によるフタロシアニンの還元量子収率が明らかに低下することを認め、置換基の作用として、一旦生成するフタロシアニンの一電子還元体からニトロフェニル基またはシアノフェニル基へ電子移動が起こり、フタロシアニンの褪色が抑制される可能性があることを指摘した。

審 査 の 要 旨

光機能性材料の耐熱性、耐光性は実用面から極めて重要な因子であることはいうまでもない。金属フタロシアニンは堅牢な色素としてすでに塗料や顔料として広く用いられているが、一方で、その大きな共役系を電子受容基として利用する人工光合成系の構築なども研究されている。しかし、本研究の発端となった光化学的挙動の波長依存性には、一般に寿命が短く光反応に関与し難い高い励起状態が寄与するものであり、このような現象は、フタロシアニンに限らず、一般に研究例も少なく、極めて興味深いものである。本研究は、フタロシアニンについて観測されたそのような現象の本質を明らかにするとともに、種々の方法論により電子移動に関与する励起状態の解明を試みたものであり、フタロシアニンの光化学的性質の基本的理解に貢献するのみならず、その光機能性材料としての実用性についても示唆を与えるものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。