

氏名(本籍)	菊池良彦(福島県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,362号		
学位授与年月日	平成7年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Photoisomerization of Styrylpyrenes (スチリルピレン類の光異性化)		
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	菊池 修
副査	筑波大学教授	理学博士	下山 晃
副査	筑波大学助教授	理学博士	新井 達郎

論 文 の 要 旨

光による三重項を経由するシス→トランス異性化反応は二重結合上の芳香族置換基により異性体間で相互に異性化する両方向異性化とシス→トランス片道異性化に分類される。その中でスチリルピレンは両方向異性化を起こすがシス→トランス異性化が量子連鎖過程として進行し両者の境界的な挙動を示し、異性化様式に影響を及ぼす他の因子を探るための系として適していると考えられた。本論文はスチリルピレン置換体を合成し置換基および溶媒の極性が異性化に及ぼす効果と分子内電荷移動を研究したものである。

第一章は励起三重項状態における光異性化に及ぼす置換基効果を述べたものである。三重項増感剤存在下、スチリルピレン置換体の光定常状態におけるトランス体の割合は全濃度の増加とともに増加した。すなわち、スチリルピレン置換体は両方向異性化を示すが同時に片道異性化の特徴である連鎖的異性化も示した。三重項寿命は各置換体ともに約 $30\mu\text{s}$ で典型的な片道異性化を起こすスチリルアントラセンと典型的な両方向異性化を起こすスチルベンの中間の値であった。その寿命は温度の上昇とともに減少し、トランス型三重項(${}^3t^*$)とねじれ型三重項(${}^3p^*$)の間の平衡が ${}^3p^*$ に移動するためである。さらにスチリルピレン置換体に関して ${}^3t^*$ ・ ${}^3p^*$ の間の平衡定数、自由エネルギー変化、エンタルピー変化を求めたところ、各置換体とも異性化様式は同様であるが置換基が電子受容性のものほどねじれ型よりもトランス型が安定になり従ってトランス型三重項から失活する割合が増加し、シス→トランス片道異性化に近づくことを明らかにした。

第二章は励起一重項状態における光異性化に及ぼす置換基及び溶媒の効果について述べたものであ

る。一連のスチリルピレン置換体は直接光照射による異性化は主に励起一重項状態から進行する。無置換体ではほぼシス→トランス片道異性化を示すが、極性置換基の導入及び反応溶媒の極性の増加により両方向異性化に変わった。蛍光スペクトル及びピコ秒時間分解蛍光測定から、無置換体では励起一重項状態における断熱的なシス→トランス片道異性化が起こること活性化エネルギーが溶媒極性の増加とともに減少することを明らかにした。また、OMeやCN基を置換したスチリルピレンでは無極性溶媒中でも断熱的シス→トランス異性化が非常に速く、ピコ秒のオーダーで起こることを明らかにした。以上の実験から極性環境の下では、ねじれ型励起一重項状態が安定化されそこから失活する割合が増加し、そのため異性化様式が片道から両方向に変化したことを示した。また、NMe₂置換体及びNO₂置換体ではアセトニトリルの様な極性溶媒中では異性化の量子収率が低下し、特に、これは分子内電荷移動による平面型構造の安定化によることを示した。

第三章はトランス型励起一重項状態における分子内電荷移動について述べたものである。スチリルピレン置換体のトランス体の蛍光スペクトルは置換基の電子供与性、受容性の程度が大きいものほど、極性溶媒により長波長シフトし、さらに、形状がブロードになった。NMe₂置換体及びNO₂置換体では電荷移動の方向が逆であるが、これらの結果は、極性の高い置換基、溶媒の組み合わせの系ほどトランス型一重項励起状態が安定な分子内電荷移動状態を形成することを示す。各置換体に関して蛍光スペクトル、ピコ秒時間分解蛍光測定から分子内電荷移動状態の挙動を検討し、スチリルピレン置換体の分子構造の変化よりむしろ溶媒分子の再配向が蛍光スペクトルの溶媒極性及び温度依存性を支配することを明らかにした。

第四章はスチリルピレン置換体の合成及びそのシス体とトランス体の分離、精製及び同定について述べたものであり同定に必要な各種データがまとめられている。

審 査 の 要 旨

光化学反応の様式や効率に及ぼす分子構造の効果、特に置換基の効果の解明は大変重要な研究課題である。本研究は励起状態における異性化ダイナミクスに関して極性置換並びに極性溶媒の効果を初めて系統的に研究し、光異性化の様式や効率に対する極性置換基の効果をもテンシャルエネルギー曲面の変化と関連させて解明したもので、博士論文として十分独創性があり、今後この分野の研究に大きく貢献するものである。

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。