

学位論文題名

パルスラジオリシス・レーザーフラッシュフォトリシス

による短寿命活性種の光励起反応の研究

学位論文内容の要旨

近年、強力なレーザー光やイオンビームを用いた照射により材料の加工が行われるようになってきている。これらの高密度励起過程を含むビームプロセスにおいては、初期に生成するイオンやラジカル等の活性種ばかりでなく、それらの励起状態が反応に関連していると考えられ、その反応性が注目されるようになってきた。短寿命活性種の電子励起状態は基底状態の分子とは異なる分子構造、エネルギーレベル、反応性を持つと考えられるので、新規の反応が起こることが期待される。

短寿命化学種の電子励起状態に関する研究は低温マトリックス中の光照射により行われてきたが、量子収量や速度論的情報を得るのは困難であった。そこで、電子線照射はあらゆる物質をイオン化することが可能であり、レーザー光は特定の光吸収種を選択的に励起する事ができることに注目し、パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせた複合照射による装置を組み立て、光励起状態の反応性について研究を行った。本論文は5章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の目的及び本論文の構成について述べ、研究に用いたパルスラジオリシスおよびレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせた複合照射装置によるナノ秒領域の時間分解分光法について説明している。

第2章では、本研究で用いた実験装置の概要および吸収線量、レーザー光強度の測定方法について述べている。

第3章では、芳香族分子/塩素原子 π -コンプレックスの光励起反応の研究結果について述べている。種々の芳香族分子を四塩化炭素中で電子線照射すると π -コンプレックスが生成することが知られている。ベンゼン/塩素原子 π -コンプレックスを光励起すると光ブリーチは観測されなかった。これに対して、メチル基、エチル基、メトキシ基、アルキル基を置換したベンゼンと塩素原子の π -コンプレックスを励起すると、レーザーパルス内(6ns)で完了する速い非可逆的光ブリーチが観測された。この光ブリーチの量子収量は溶媒に依存しないので、分子内水素引き抜きであることが明らかになった。種々の置換ベンゼン/塩素原子 π -コンプレックスの光ブリーチの量子収量を測定し、置換基の種類、数および位置によりどのように変化するかを調べた。光ブリーチの量子収量の大きさは結合解離エネルギーが大きくなると小さくなり、また、置換基の数が多くなると大きくなることが明らかになった。その結果より、引き抜

かれる水素はベンゼン環に結合した炭素に結合したものであること、 π -コンプレックス中の塩素原子はベンゼン環の中心に位置していることが明らかになった。

第4章では、キサントンのハロカーボン溶液の電子線照射により生成する9-キサントニルラジカルの光励起反応に関する研究結果について述べている。キサントンをハロカーボン中で照射すると、四塩化炭素中ではキサントン/塩素原子 π -コンプレックスを経由して、また1,2-ジクロロエタン中ではキサントンのラジカルカチオンの脱プロトン化により9-キサントニルラジカルが生成する。9-キサントニルラジカルをレーザーで励起すると、1,2-ジクロロエタン中では極めて小さい光ブリーチ ($\Phi=0.04$) が観測されたのに対し、純四塩化炭素中では大きな光ブリーチ ($\Phi=0.26$) が観測された。そこで、溶媒の組成の量子収量に与える影響を調べ、四塩化炭素が光ブリーチに対して重要な役割を果たしていることを明らかにした。基底状態の9-キサントニルラジカルは2量反応および電子引き抜き剤の存在下での閉殻カチオンの生成反応を行うことが報告されている。しかし、励起9-キサントニルラジカルのブリーチはレーザーパルス内の速い反応であることや、ブリーチに伴う閉殻カチオンの生成が観測されないことから、基底状態で報告されている反応とは異なる反応が主に起こっていることが分かった。以上の結果から、ジフェニルメチルラジカルや9-フェニルキサントニルラジカルの光励起反応で報告されているC-T錯体を経由する溶媒からの塩素原子移動が9-キサントニルラジカルの光ブリーチの主反応であることが示唆された。

酸素存在下では9-キサントニルラジカルの初期生成量の減少と速い減衰が観測され、光吸収スペクトルと動力学的挙動の酸素濃度依存性から、9-キサントニルラジカルとその過酸化ラジカルとの間に平衡が成立していることが明らかになった。光ブリーチが非可逆的であった脱気系とは異なり、酸素存在下では、光ブリーチの回復が見られた。この回復は過酸化9-キサントニルラジカルの解離反応によるものであり、コンピューターシミュレーションにより確認された。

第5章は結論であり、本論文の各章において得られた結果を総括している。

本研究ではパルスラジオリシス-レーザーフラッシュフォトリススを用いて、短寿命活性種の置換ベンゼン/塩素原子 π -コンプレックスと9-キサントニルラジカルの光励起反応のメカニズムを解明し、基底状態とは異なる反応が起こることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 澤 村 貞 史

副 査 教 授 成 田 正 邦

副 査 教 授 大 橋 弘 士

副 査 助 教 授 住 吉 孝

学 位 論 文 題 名

パルスラジオリシス・レーザーフラッシュフォトリシス による短寿命活性種の光励起反応の研究

近年、強力なレーザー光やイオンビームの照射による材料の加工が行われるようになってきている。これらの高密度励起過程を含むビームプロセスにおいては、初期に生成するイオンやラジカル等の活性種ばかりでなく、それらの電子励起状態が反応に関連していると考えられ、その反応性が注目されるようになってきた。短寿命活性種の電子励起状態は基底状態の分子とは異なる分子構造、エネルギーレベル、反応性を持つと考えられるので新規の反応が起こることが期待される。

本論文は、このような背景のもと、パルスラジオリシス法とレーザーフラッシュフォトリシス法を組み合わせた時間分解法により短寿命化学種の励起状態の反応を調べ、基底状態とは異なる反応が起こることを明らかにしたもので、主な成果は以下の点に要約される。

(1)パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせ、吸収スペクトルおよび動力学的測定を直接的に行うことのできる 10 ナノ秒の時間分解能を有する電子線・レーザー逐次多重照射装置を組立て、液相希薄溶液系における励起短寿命化学種の反応の研究を可能にした。

(2) ベンゼンおよびアルキル基やメトキシ基を置換したベンゼン誘導体を四塩化炭素中で電子線照射したときに生成するアレーン/塩素原子 π -コンプレックスの電子励起状態の反応を調べ、置換基を有するベンゼンの場合には分子内水素引き抜き反応による光ブリーチが起こることを見出し、その量子収量を測定した。さらに、置換基の数や種類および位置が光ブリーチの量子収量に与える影響を調べ、基底状態の π -コンプレックスのアルコールとの反応の場合にはメチル置換基の数の増加に伴い反応速度定数が減少するのと対照的に励起状態の水素引き抜き反応の量子収量は増加すること、引き抜かれる水素はベンゼン環に結合した炭素に結合したものであること、 π -コンプレックス中の塩素原子はベンゼン環の中心に位置していることを明らかにした。

(3) キサンテンをハロカーボン中で電子線照射すると、四塩化炭素中では塩素原子による水素引き抜き反応により、また、1,2-ジクロロエタン中では電荷移動反応で生成したキサンテンラジカルカチオンの脱プロトンにより 9-キサンテニルラジカルが生成することを見出した。つぎに、この 9-キサンテニルラジカルをレーザーで励起すると永続的ブリーチが起こることを見出し、その量子収量の溶媒組成依存性とスペクトル変化の測定結果より、基底状態の 9-キサンテニルラジカルが二量化反応や閉殻カチオン生成反応を行うのに対して励起 9-キサンテニルラジカルは塩素原子移動反応を行うことを明らかにした。さらに、酸素存在下におけるスペクトルおよび動力学的観測から 9-キサンテニルラジカルとその過酸化ラジカルとの間に平衡が成立していることを明らかにし、酸素存在下において観測された光ブリーチの回復が過酸化ラジカルの解離反応に起因するものであることをコンピューターシミュレーションにより示した。

これを要するに、著者は電子線・レーザー逐次多重照射法を開発し、ベンゼン誘導体／塩素原子 π -コンプレックスや 9-キサンテニルラジカルの電子励起状態の反応を明らかにし、放射線化学ならびに光化学、ビーム工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。