

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 平山文夫<br>ひら やま ふみ お  |
| 学位の種類   | 理学博士  |
| 学位記番号   | 論理博第113号  |
| 学位授与の日付 | 昭和40年12月14日   |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当  |
| 学位論文題目  | <b>Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes</b><br>(ディフェニールアルカン及びトリフェニールアルカン内の分子内エキシマーの形成) |
| 論文調査委員  | (主査)<br>教授 内田洋一 教授 田中憲三 教授 富田和久<br>教授 松原武生  |

## 論文内容の要旨

エキシマー(excimer)とは電子励起状態にある分子と非励起状態にある分子とが会合して形成される一時的なダイマー(dimer)であって、溶液、純液体および結晶の状態、多数の芳香族炭化水素(pyrene, 1,2-benzanthracene, 1-methylantracene, 2,5-diphenyloxazole, naphthalene)で観察されている。エキシマーはその蛍光によって見出されるのであるが、その特長として従来、(1)その蛍光スペクトルは無構造の広い帯でモノマー(monomer)の発光帯より約 $6000\text{cm}^{-1}$ 赤側に現われる。(2)エキシマー帯の半値幅は極大強度の振動数の15%~20%である。(3)溶液の場合、エキシマー帯の強度は濃度とともに増加するが、モノマー帯は減少する諸事実が知られている。

しかるに、著者は polystyrene の液体溶液では特長(3)に反してダイマーの蛍光強度比が濃度に無関係なことを見出し、ここに同一分子内の phenyl 基の会合によってエキシマーが形成されうことを推察したが、本論文においては多数の diphenyl alkanes や triphenyl-alkanes の溶液についても分子内エキシマーの存在すること、およびその諸特性を明らかにしたのである。

まず toluene, ethylbenzene および主鎖内の炭素原子数  $n=3$  でない diphenylalkanes や triphenylalkanes の蛍光スペクトルがしらべられたが、これらは甚だ相似で  $280\text{m}\mu$  付近に極大のある構造帯を示したが、主鎖内炭素原子数  $n=3$  を有する diphenylalkanes や triphenylalkanes では  $280\text{m}\mu$  帯のほかに  $330\text{m}\mu$  付近にも蛍光帯が存在した。著者は、前者をS帯、後者をD帯と命名した。また、同様の現象が1個または2個の tolyl 基を有する alkanes にも観察されたのである。

これら十数個の alkanes を調べた結果としてD帯の特性としてつぎのことがあげられた。

- D帯は2個の phenyl 基が3個の炭素原子よりなる主鎖で離されている化合物にのみあらわれる。
- たとえ 1M%溶液でも(a)の条件をみたさない化合物ではD帯はあらわれない。
- D帯が波数尺度で対称形を有すると仮定すると、S帯は ethylbenzene の蛍光帯と同じスペクトル分布を示す。

(d) S帯とD帯の蛍光収量の比は稀薄から濃厚溶液に移っても著しくは変わらない。多くの場合、この比は濃度が増せばやや減少する。このとき、S、D帯ともに収量は減る。

(e) 溶解した酸素によってD帯はS帯より遙かに強く消光される。

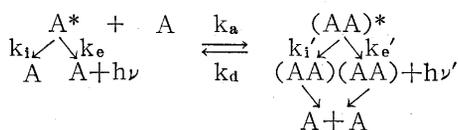
(f) 吸収スペクトルはすべて、殆ど ethylbenzene と同じである。

著者によって、上記の特性(c), (e), (f)はD帯が励起と非励起の phenyl 基からなるエキシマーであることを、(b), (d)はこのエキシマーが同一分子内で発生していることを示すものと結論される。このようにして同一分子内エキシマーの存在が証明せられたが、このエキシマーが常に炭素数  $n=3$  の主鎖で連なるものに限られる理由として著者はこのエキシマーに対してつぎの2つのうちいずれか1つの空間的配置を提案している。すなわち(1)エキシマーの空間的配置は phenyl 基が平行にならんだサンドイッチ型で、なおかつ2つの  $\pi$  電子雲がある程度重なり合ったものである。

(2) エキシマーは仮定(1)にあるような厳重な条件を満たさなくてもよい。電子雲が重なってなくてもまた完全な平行サンドイッチ型でなくてもよい。しかし主鎖の炭素原子数が3以外の場合には bond 角の制約や alkane 鎖がエネルギー的に不安定な配置になるため2つの phenyl 基がエキシマーの振舞をするまで近くによれない。

ただし、この2つの仮定のうち、いずれが正しいかは未だ解決に至っていない。

著者は、ついで分子内エキシマー生成の kinematics を



とあらわした。ここに  $A^*$  と  $(AA)^*$  は、それぞれ励起された phenyl segment とエキシマーを、 $k_a$  等は、それぞれの速度常数を、 $\nu$  と  $\nu'$  はそれぞれS帯とD帯の振動数をあらわしている。 $k_d$  は一応常温で無視できるとし、蛍光帯の相対強度を基としてこれら常数の値を決定したところ 1,3 diphenylpropane の  $k_a$  の値は cyclohexane 溶液中で  $9 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 、p-dioxane 中で  $6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$  を得ている。また、D帯の蛍光量子収量として cyclohexane、p-dioxane 中ともに 0.02 であった。また、 $k_e$  は  $1 \times 10^6$  を得、エキシマーの自然的な平均寿命は  $1 \mu \text{ sec}$  と推定している。

1,3 diphenylpropane のエキシマー形成に対する  $k_a$  の値が上述のように cyclohexane 中で p-dioxane 中より 1.5 倍大きい理由として cyclohexane は polystyrene に対しては貧溶媒であり、p-dioxane は良溶媒である。segment-溶媒間の相互作用の差によって polystyrene 分子中の一対の phenyl 基間の接触の頻度は貧溶媒の中の方が良溶媒の中より大きい。1,3 diphenylpropane は polystyrene 内の2つ続きの segment と見なせるので、2つの phenyl 基の接触頻度もまた、同様の溶媒効果をうけるであろうと著者は説明している。

参考論文その1は、77°K において固化冷却した benzene の EPA, cyclohexane, dioxane 溶液の蛍光および燐光を測定したところ、燐光量子収量と蛍光量子収量の比と燐光の寿命が benzene の濃度の変化にもなって顕著に変わることを研究せるもの、その2は、芳香族分子間の三重項・三重項エネルギー移動が電子交換相互作用によることを理論的に計算したもの、その3およびその5は plastic scintillators

内のエネルギー伝達移動機構や消光の機構をしらべたものであり、その4およびその6は、それぞれ中性子に関する実験および放射性元素の分析に関するもの二編である。

### 論文審査の結果の要旨

エキシマー (excimer) とは励起状態にある分子と基底状態にある分子がつくるダイマー (dimer) のことであって、特性としてその固有の吸収帯は存在しないが、固有の蛍光体があり、それはモノマーのものより長波長側に現われる。エキシマーの形成は pyrene はじめ多数の芳香族炭化水素の溶液中におこることがすでに知られている。

申請者は、主論文において diphenyl alkanes や triphenyl alkanes 内ではアルカン鎖によってつながっている2個の phenyl 基の間でエキシマーがつくられること、すなわち、同一分子内でもエキシマーが形成されることを発見し、十数個の alkanes について、蛍光スペクトルを測定した。その結果、1,3-diphenyl propane や 1,3,5-triphenyl propane のように phenyl 基が3つの飽和炭素の鎖でつながっている場合のみ、toluene, ethylbenzene および上記の alkanes に共通して phenyl segment によって現われる蛍光体のほかに新しく1つの蛍光帯が現われること、この蛍光帯の諸性質がエキシマーによると理解し得ることを確認したのである。申請者は炭素原子数が3の鎖を有する alkanes のみにエキシマーが現われる理由を説明するために2つの可能な分子の配置を提案し、いずれか1つが実現されていると推論している。

また、エキシマー形成の効率、溶媒効果、溶解した酸素分子による消光などをもエキシマー形成の kinetics に基づいて説明しているが、申請者の実験は精密で説明の論旨も妥当であって、本研究は分子構造、ルミネッセンス機構の解明に重要な意義をもつものである。参考論文も多くは有機物質中のルミネッセンスによって結晶中の励起エネルギー移動の機構、消光の機構を解明せるもので、主論文とともにこの分野の発展に貢献するところが甚だ大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。