

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 謝 国 斌   |
| 授与した学位  | 博 士   |
| 専攻分野の名称 | 学 術   |
| 学位授与番号  | 博甲第2694号  |
| 学位授与の日付 | 平成16年 3月25日   |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質分子科学専攻<br>(学位規則第4条第1項該当)   |
| 学位論文の題目 | Studies on the Spectral Changes of Multi-Component<br>Fluorescence Responding to the Microscopic Environmental changes<br>(微視的環境変化に応答する多成分発光スペクトル変化の研究) |
| 論文審査委員  | 教授 山本 峻三    教授 山本 啓司    教授 本水 昌二  |

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

In non- or low polar solvents, the multi-component fluorescence spectra consisting of the fluorescence of component and the emission of exciplex for many donor-acceptor systems were observed. It is interesting to understand the environmental dependence of the spectral changes for the multi-component emission system.

The effects of the additions of protic and aprotic polar solvents on the emission spectrum of 4-phenyl-1-*N,N*-dimethylaminobutane (PDAB) in THF have been studied under conditions of steady-state illumination. The fluorescence spectrum of PDAB in THF was reported to consist of three component bands (band A at 285 nm (fluorescence of the phenyl group), band B at 343 nm (fluorescence of the amino group) and band C at 385 nm (emission from an intramolecular exciplex)). The intensities of bands B and C decreased with increasing solvent polarity. They also decreased owing to the hydrogen-bonding interaction between the amino group in PDAB and protic solvents, but in this case the intensity of band A was found to increase. Acetonitrile has only a polar effect and trichloroacetic acid only a hydrogen-bonding (or protonation) effect, while alcohols have both effects.

The emission spectra of the toluene (T)-triethylamine (TEA) system were measured in some protic and aprotic solvent-THF mixtures. The fluorescence spectrum of the T-TEA system in THF could be separated into three component bands (band A at 279 nm (fluorescence of T), band B at 336 nm (fluorescence of TEA) and band C at 373 nm (emission from an intermolecular exciplex)). The ratio of the hydrogen-bonding effect to the polar effect of alcohols on the spectral changes was observed to increase with increasing vol% of alcohol.

The emission spectra of the naphthalene (NP)-TEA system were measured under conditions of steady-state illumination. The fluorescence spectrum of the NP-TEA system in THF could be separated into two component bands (band A, at 329nm (fluorescence of NP) and the band B at 468nm (emission from an intermolecular exciplex)). The following factors influence the emission spectrum of the NP-TEA system in THF-alcohol mixtures: (1) the hydrogen-bonding effect decreases the concentration of free TEA, this increases the intensity of band A and decreases that of band B, (2) the increase in the solvent polarity enhances the direct formation of the ion-pair, this decreases the intensities of bands A and B, and (3) the increase in the solvent polarity also enhances the conversion from the exciplex to the ion-pair; this decreases the intensity of band B.

In order to examine the effects of the protic solvents on the emission spectra of tertiary diamines, the fluorescence spectra of *N,N,N',N'*-tetramethylbutane diamines (TMBD) were measured in some aliphatic acid-THF and alcohol-THF mixtures. The spectral changes upon the addition of acetic acid could be explained by the successive protonations of two amino groups.

## 論文審査結果の要旨

反応やスペクトルなどが媒体の影響を受けることはよく知られている。プロトン性溶媒を用いた場合、溶媒効果として一般的な極性効果に加えて水素結合効果が働くが、両者の分離は重要な課題である。本研究では多成分発光スペクトルを示すいくつかの分子内および分子間の電子供与体-受容体系を取り上げ、スペクトルの溶媒依存を解析することによりプロトン性溶媒の水素結合効果と極性効果を分離する方法を提案している。

4-phenyl-1-N,N-dimethylaminobutane(PDAB)とトルエン(T)-トリエチルアミン(TEA)系の THF 中の発光スペクトルはベンゼン環の蛍光(バンド A)、アミンの蛍光(バンド B)およびエキシプレックス発光(バンド C)の三成分からなる。バンド B と C の強度は溶媒極性が大きくなるにつれて、またアミンとプロトン性溶媒との間の水素結合により減少するが、バンド A の強度は水素結合によって逆に増大する。アセトニトリルは極性の効果のみを示し、トリクロロ酢酸は水素結合効果(プロトン付加の効果)のみを示すのに対してアルコール類は両方の効果を示すことがわかった。アセトニトリルとトリクロロ酢酸を基準とすることにより、アルコール中の水素結合効果と極性効果を分離した。

ナフタレン(NP)-TEA 系の発光スペクトルは NP の蛍光(バンド A)とエキシプレックス発光(バンド B)の二成分からなる。この系のスペクトルの溶媒依存は複雑であるが、次のように説明される。TEA とプロトン性溶媒との間の水素結合体生成のため、フリーのアミン濃度が減少し、励起 NP と TEA 間のエキシプレックス生成が抑制されるため、バンド A の強度は増大し、バンド B の強度は減少する。一方溶媒極性が増大するにつれ、励起 NP と TEA 間の直接電子移動反応が促進され、エキシプレックスからイオンペアへの変換も促進される。前者の極性効果によりバンド A と B の強度はどちらも減少し、後者の極性効果はバンド B の強度のみを減少させる。バンド A と B の強度のアルコール濃度依存より溶媒効果を各因子に分離した。

以上のように多成分発光系の微視的環境変化に因子特異的に応答するスペクトル変化を解析することにより、プロトン性溶媒の水素結合効果と極性効果を分離することに成功した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。