

理学博士長倉三郎君の「短寿命励起分子及び反応中間体の

電子構造と反応性の研究」に対する授賞審査要旨

生成しては消えてゆく短寿命の励起分子や反応中間体の電子スペクトルを $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 秒の時間分解能をもって、次々と測定していくことは化学現象の機構を研究する上で最も直接な方法である。(これは高速度カメラで撮影した映像の一コマ一コマを追うことによって高速現象の機構を解明することに類似している。) 一九六七年以前には 10^{-8} 秒までが測定可能な限度であったが、この年ウィンザー等はルビーレーザーの第二高調波を用い励起し易い短寿命分子の吸収スペクトルを写真法で測定することに成功したが、まだ一般的研究には不十分であった。翌一九六八年長倉君は紫外線パルス光源としての窒素レーザーの優れた特性に着目し、その特性をいかしたナノ秒 (10^{-9} 秒) 時間分解分光法の開発をすすめ、国際的にみて最も早い時期に窒素レーザーによるナノ秒時間分解分光法の実験に成功した。これを契機としてナノ秒領域の化学現象の研究が急速に発展したといえる。

その後更に短時間のピコ秒 (10^{-12} 秒) 時間分解スペクトルの実験にも成功した。そしてこれらナノ秒及びピコ秒時間分解分光法を中心にして研究をすすめ、種々の分子系について励起状態や反応中間体のスペクトルを測定することに成功し、独自に開発した理論的解析法(組合せ分子法)と併せて電子構造を明らかにした。またスペクトルの時間変化を測定することにより、励起分子や反応中間体の生成及び消滅過程を追跡し、二重結合のまわりのシス・ト

ランス光異性化反応、プロトン移動や電子の水和過程、アジドの光分解反応、フォトクロミズム、励起分子と基底分子の間の励起錯体形成反応など種々の光化学反応初期過程の機構を最も直接に解明して、分子間の相互作用や反応機構の研究に重要な貢献をした。とくに電子供与体と電子受容体からなる電荷移動錯体については、電荷移動三重項状態の存在を初めて実証すると共に、その電子構造を定量的に解明し、また電子スピンの互に打消しあっている励起一重項状態の寿命が外部磁場によって大きく変化する現象や、光化学反応に対する磁場効果などの新しい現象を見出し、その後国際的に広く発展した研究の端緒を作り、またその発展の段階で常に主導的役割を果たした。こうした成果は物理化学の分野では国際的に高い評価をうけ、それは確立しているが、最近ではナノ秒及びピコ秒時間分解分光法は生物科学の分野でも注目され、生物学者との共同研究によって新しい分野が開拓された。例えば動物の視覚の初期段階において、五〇ピコ秒という短寿命の中間体分子の挙動を初めて明らかにし、視覚の初期段階の解明に成功した。

以上に述べた研究についての具体的説明の例として、電荷移動錯体の励起状態の研究と分子の励起一重項状態に及ぼす磁場効果の研究の二つをとりあげてみよう。テトラシアノベンゼンを電子受容体(A)とし、ベンゼン及びそのメチル置換体を電子供与体(D)とする電荷移動錯体について、最低励起一重項及び三重項状態からの発光スペクトルと寿命ならびに量子収量及びこれらの励起状態からさらに上の励起状態への遷移のスペクトルを測定するとともに、その結果を理論的に解析することにより、励起一重項状態においては電荷移動構造(D⁺A⁻)をとり、DとA両分子の立体配置は基底状態と異ってベンゼン核が完全に重なった構造をとること、また電荷移動三重項状態(↑D⁺↑↑A⁻)が存在することを発見して、マリケンの分子間電荷移動理論を最も直接的に実証するとともに、溶液中の光イ

オン化反応をはじめ、其後発展したD、A両分子からなる系の光重合反応や光付加反応の機構研究の基礎を築いた。

また励起一重項状態の寿命に対する磁場効果を二硫化炭素分子について述べれば、この励起状態の寿命は初め磁場の強さと共に急激に減少し、さらに高磁場では磁場の強さの二乗に比例して、ゆるやかに減少する。この現象の機構を理論と実験の両面から研究し、後者の高磁場現象はゼーマン項を通して励起一重項状態から基底一重項状態にエネルギーの移動する直接効果により、また急激に寿命の変化する低磁場現象は励起一重項状態と三重項状態のまじり合が磁場を通して急激に変化する共鳴効果により起ることを明らかにした。

以上述べた励起分子や反応中間体の研究を推進し完成しえた基礎には、長倉君の長年にわたる電子状態の研究がある。たとえば組合せ分子法の開発、「分子内電荷移動スペクトル」の概念の提唱、それらによる複雑な分子のスペクトルの体系化、スペクトルによる分子間相互作用の研究、とくに電子スペクトルに及ぼす水素結合効果の発見などがあり、その上に上述の研究が積みあげられている。(昭和四十一年日本化学会賞、昭和四十六年朝日文化賞、二十回以上の海外招待講演)。

一、主要な論文目録

1. Dipole Moments and Near Ultraviolet Absorption of Some Monosubstituted Benzenes—The Effect of Solvents and Hydrogen Bonding; S. Nagakura and H. Baba, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5693 (1952).
2. The Relation between Energy Levels of Substituent Groups and Electron Migration Effect in Some Monosubstituted Benzenes; S. Nagakura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **22**, 236 (1954).

3. On the Relation Between the Chemical Reactivity and Energy Levels of the Chemical Reagent; S. Nagakura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **22**, 563 (1954).
4. Intramolecular Charge Transfer Spectra Observed with Some Compounds Containing the Nitro or the Carbonyl Group; S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1441 (1955).
5. Effect of Hydrogen Bonding on the Near Ultraviolet Absorption of Naphthol; S. Nagakura and M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, **26**, 881 (1957).
6. Molecular Complexes and their Spectra VIII. Molecular Complex between Iodine and Triethylamine; S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 520 (1958).
7. Intramolecular Charge-transfer Absorption Spectra of Formamide and Acrolein; S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **3**, 105 (1960).
8. Electronic Spectra and Electron Transfer Interaction between Electron Donor and Acceptor; S. Nagakura, *Pure and Applied Chem.*, **7**, 79 (1963).
9. Charge Transfer Mechanism of Heterolytic Aromatic Substitution; S. Nagakura, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. **2**, 361 (1963).
10. Electronic Absorption Spectra and Electronic Structures of the Nitrobenzene and Nitrobenzylene; S. Nagakura, M. Kojima and Y. Maruyama, *J. Mol. Spectr.*, **13**, 174 (1964).
11. Vacuum Ultra-Violet Absorption Spectra of Various Mono-Substituted Benzenes; K. Kimura and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **9**, 117 (1965).
12. Phosphorescence of the Charge-Transfer Triplet States of Some Molecular Complexes; J. Tanaka, S. Iwata and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2203 (1967).
13. Photoinduced Anthrone to Anthranol Isomerization in Ethyl Ether; N. Kanamaru and S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6905 (1968).

14. ESR Spectra of the Charge-Transfer Triplet States of Some Molecular Complexes; H. Hayashi, S. Iwata and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 998 (1969).
15. Zeeman Effect of Phosphorescence II. Intensity Considerations on Pyrazine Phosphorescence; T. Azumi, S. Nagakura and M. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 685 (1969).
16. Charge Transfer Interaction and Chemical Reaction. III. Reactions of *m*-Phenylenediamine and Related Compounds with Chloranil; T. Nogami, T. Yamaoka, K. Yoshihara and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 380 (1971).
17. Time Resolved Spectra of Pyrene Excimer and Pyrene-Dimethylaniline Exciplex; K. Yoshihara, T. Kasuya, A. Inoue and S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 469 (1971).
18. Semi-empirical Calculations of the Zero-field-splitting Parameters of the Lowest Triplet States of Aromatic Ketones; H. Hayashi and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **24**, 801 (1972).
19. Bimolecular Quenching of Fluorescence and Interaction between Excited Molecules in Solution; T. Kobayashi and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **23**, 1211 (1972).
20. The Triplet-Triplet Absorption Spectra of Electron Donor-Acceptor Complexes; S. Matsumoto, S. Nagakura, S. Iwata and J. Nakamura, *Mol. Phys.*, **26**, 1465 (1973).
21. The Lowest $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ Triplet Levels of Benzaldehydes and Correlation with the Zero-field Splittings; H. Hayashi and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **27**, 969 (1974).
22. Laser Photolysis Study of Trans \rightarrow Cis Photoisomerization of Trans-1-phenyl-2(2-naphthyl)-ethylene; M. Sumitani, S. Nagakura and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 410 (1974).
23. Angular Distribution for the Photoelectron Spectra of Benzene and Hexafluorobenzene; T. Kobayashi and S. Nagakura, *J. Electron Spectr.*, **7**, 187, (1975).
24. The Phosphorescent State of the 1, 2, 4, 5-Tetracyanobenzene-naphthalene Complex; M. Yagi,

- N. Nishi, M. Kinoshita, S. Nagakura and H. Hayashi, *Mol. Phys.*, **30**, 147 (1975).
25. Electron Donor-Acceptor Complexes in Their Excited States (review article); S. Nagakura, "Excited States" (E.C. Lim, ed), Vol. 2, Academic Press, New York (1975).
 26. The Primary Process of the Photochemical Formation of 1-Nitrenopyrene; M. Sumitani, S. Nagakura and K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2995 (1976).
 27. The External Magnetic Field Effect on the Singlet Sensitized Photolysis of Dibenzoyl Peroxide; Y. Tanimoto, S. Nagakura, H. Sakuragi and K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 267 (1976).
 28. The Gas-phase Emission Spectrum of Carbon Disulfide Excited by an N_2 Laser—Magnetic Quenching Effect; A. Matsuzaki and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 359 (1976).
 29. Picosecond Time-resolved Spectroscopy and the Intersystem Crossing Rates of Anthrone and Fluorenone; T. Kobayashi and S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **43**, 429 (1976).
 30. The Gas-Phase Emission Spectrum of Glyoxal—Magnetic Quenching of Fluorescence; A. Matsuzaki and S. Nagakura, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **101**, 283 (1976).
 31. Rydberg Transitions of Aniline and N-N-Diethylaniline; K. Fuke and S. Nagakura, *J. Mol. Spectr.*, **64**, 139 (1977).
 32. Spectroscopic and Kinetic Studies of the Photochromism of N-Salicylideneanilines and Related Compounds; R. Nakagaki, T. Kobayashi and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1909 (1977).
 33. The Rates of Internal Conversion and Photoisomerization of Some Carbocyanine Dyes as Revealed from Picosecond Time-resolved Spectroscopy; T. Kobayashi and S. Nagakura, *Chem. Phys.*, **23**, 153 (1977).