



Title	Studies on Ligand Dissociation from Metal Complexes and Efficient Charge Separation Process by Photoexcitation
Author(s)	川上, 友美
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101736
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (川 上 友 美)

論文題名

Studies on Ligand Dissociation from Metal Complexes and Efficient Charge Separation Process by Photoexcitation
(光照射による金属錯体の配位子解離反応および効率的電荷分離過程に関する研究)

論文内容の要旨

本博士論文は、セリウム6核錯体の光照射により進行する金属—配位子結合の均等開裂反応、ならびに多環芳香族炭化水素の2光子イオン化を用いた光誘起電子移動反応に関する研究成果についてまとめたものである。

光化学反応にはエネルギー問題の解決に貢献する環境負荷の低い反応が多い。光による物質変換の進行のためには、励起状態が化学的に反応性の高い状態に変化することが必要であり、多くの光による反応では電子移動あるいは均等開裂によりイオン種あるいはラジカル種が生成することが重要な過程となっている。

第一章では General Introductionとして、光励起分子の挙動について述べた後、励起状態の金属錯体が金属—配位子間の電荷移動遷移を経て配位子を解離する反応について、特にカルボキシラト錯体に関してその詳細を述べた。また配位子を解離したのちに生成するカルボキシルラジカルを用いる有機合成反応への応用について過去の研究例を引用し本研究の課題を述べた。そして電子移動反応の始・終状態間のエネルギー差と反応速度の関係について Marcus理論や実験での検証に関する研究例を紹介し、励起状態の寿命の間に高速に電荷分離反応を進行させ高効率に高いエネルギーレベルを持つイオン対状態を生成すること、また生成したイオンラジカルの再結合速度を小さくすることが一般的には困難であることを述べた。これらの制約を克服し理想的な電荷分離状態を得るための方法として、2光子吸収反応を取り上げ、その分類や意義についてまとめている。

第二章では、カルボキシラト配位子を有する酸素架橋セリウム6核錯体に関して、合成と構造、紫外可視吸収スペクトル、電子状態の解析、光照射により進行する金属—配位子間結合の均等開裂反応について述べた。 $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ をコアとし、その周囲にカルボキシラト配位子を12個持つセリウム6核錯体を合成し、その紫外可視吸収スペクトルの解析と理論化学計算により、錯体は500 nm程度の領域にカルボキシラト酸素や架橋酸素から4価セリウム中心への電荷移動遷移に対応する吸収帯を持つことを明らかにした。また、錯体に青色光を照射したところ、カルボキシラト配位子が解離することで生じるisobenzofuran-1(3*H*)-oneを得た。この反応の第一段階では光照射により錯体が1電子還元されるが、錯体を Cp^*_2Co によって化学還元することで、配位子が解離することなく、 $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{11+}$ コアを有する金属錯体が見出された。

第三章ではセリウム6核錯体と多座アミンを反応させることで錯体のカルボキシラト配位子の一部をアミン配位子に置換し、かつ錯体のコアを形成するヒドロキシル架橋がオキソ架橋に変化する反応について述べた。錯体を過剰量のジエチレントリアミンと反応させると錯体の4つのカルボキシラト配位子がコアのヒドロキシル架橋の水素を引き抜き、アミンのカルボン酸塩となることで中央のコアの脱プロトン化が進行し、空いたセリウムの配位座にアミンが配位することを見出した。

第四章では、 π 共役系化合物であるピレンの2光子イオン化反応について、パルスレーザーを用いた過渡吸収測定的时间変化と励起光強度依存性の観測によるダイナミクスの解明と長距離電子移動反応への応用について述べた。ピレンを光子密度の高いパルスレーザー光によって高位励起状態とし、光イオン化により電子が放出される挙動をフェムト秒・ピコ秒・ナノ秒過渡吸収測定により観測した。過渡吸収測定的时间変化を解析することで、イオン化は光励起後100 fs 以内に完了し、その収率は0.20という高い値を持つことを確認し、ピレンの光イオン化ダイナミクスを明らかにした。さらに系中に電子受容体としてビフェニルを添加すると、光イオン化によって放出された電子が数100 fs以内にビフェニルに補足されることを見出した。この濃度ではピレン・ビフェニルの平均分子間距離は2.5 nm と見積もられ、長距離のイオン対状態が生成し再結合が抑制されることで長寿命のイオン対を得た。

第五章では、以上の研究を総括するとともに、多重励起を用いた電荷分離状態の生成を起点とする、アニオンやカチオンラジカルを用いた無機錯体の配位子解離反応への展望を述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (川 上 友 美)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	草本 哲郎
	副 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	芦田 昌明
	副 査	教 授	劔 隼人 (大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)

論文審査の結果の要旨

光を用いて物質変換を行うためには、化学的に反応性の高い電子励起状態の形成が必要であり、引き続き電子移動あるいは化学結合の均等開裂によりイオン種あるいはラジカル種の生成が重要な過程となる。本論文は、セリウム六核錯体が示す光照射下における金属—配位子結合の均等開裂反応、ならびに多環芳香族炭化水素の二光子イオン化を用いた光誘起電子移動反応の実現と解明を目指したものである。研究背景の説明に続き、研究成果が三つの章に整理されている。

第二章では、カルボキシラト配位子を有する酸素架橋セリウム六核錯体 (**1**) を合成し、この錯体への光照射によりセリウム—カルボキシラト酸素間結合の均等開裂が進行することで、有機ラジカルと錯体**1**の一電子還元体が生じることを報告している。

第三章では錯体**1**と多座アミンを反応させることで、**1** のカルボキシラト配位子の一部をアミン配位子に置換し、かつ錯体のコアを形成するヒドロキシ架橋がオキソ架橋に変化することを明らかにしている。

第四章では、多環芳香族炭化水素であるピレンの光イオン化反応のダイナミクスの解明と長距離電子移動反応への応用について議論されている。イオン化が逐次二光子反応であること、イオン化は光励起後100 fs以内に完了し、その収率は0.20と高い値であるなど、ピレンの光イオン化ダイナミクスが明らかにされている。また系中に電子受容体であるビフェニルを高濃度に添加した場合に、光イオン化により放出された電子が数100 fs以内にビフェニルに捕捉されることが明らかにされている。この条件では、ピレンとビフェニルの平均距離が2.5 nmと推定され、長距離電子移動が実現していることが見出されている。

以上のように、本論文は、光励起状態における結合の均等開裂および長距離電子移動の実現と解明を通して、光化学に新たな知見を与えるものである。よって本論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。