Osaka University Knowledge Archive

Title	金属錯体および関連系の光電子移動と電荷分離 : ナノ・ピコ秒レーザーホトリシスによる研究
Author(s)	塩山, 洋
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1119
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【37】

氏名・（本籍）	塩山　洋（しおやま　ひろし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　6890　号
学位授与の日付	昭和60年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科　化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	金属錯体および関連系の光電子移動と電荷分離 —ナノ・ピコ秒レーザーホトリシスによる研究
論文審査委員	（主査） 教授　又賀　昇 （副査） 教授　坪村　宏　教授　齋藤　太郎

論文内容の要旨

太陽エネルギーの化学的変換法としては，太陽電池による方法の他に，太陽光により励起された化合物を用いて電荷分離をひき起こし，最終的には水を水素と酸素に分解する方法がある。後者の方法に関して，用いる化合物は劣化に対する安定性等の理由から，金属錯体が有利であると考えられている。

しかしこの場合，励起分子や電子伝達系の種類をかえ疑似太陽光を照射した場合に発生する水素の量に関してはよく研究されているが，金属錯体の励起状態についての物理化学的な研究は非常に少ない。またこれらの金属錯体に関する基礎研究は，金属を含まない有機化合物の励起状態の挙動との類似点や相違点を検討するという点に於ても大変興味深く，また一般に金属錯体を含む系の化学反応機構の解明という見地からも重要である。

以上の事を踏まえ，著者はナノ・ピコ秒レーザーホトリシスの手法を用い，種々の金属錯体の励起状態の溶液中での緩和過程 — 特に光電子移動反応と電荷分離過程 — の研究を行なった。

第1章及び第2章でそれぞれ序論，実験を述べ，第3章では金属錯体と比較する意味で芳香族化合物の励起一重項状態（可視領域に吸収帯を持つ強いCT錯体系）からの緩和過程について述べる。

また第4章では太陽エネルギー変換のphotosensitizerとしてよく用いられている$Ru(bpy)_3^{2+}$及びその他いくつかの異なった中心金属や配位子を持つ金属錯体の励起状態と消光剤分子が相互作用して電荷分離が起こる過程について考察する。

更に第5章では，消光剤としての金属イオンの性質を調べた。即ち，励起芳香族炭化水素を閉殻重金属イオンで消光し，消光機構が無けい光性錯体の形成とそれにひき続く早い三重項の生成過程である事を見い出した。

第６章では，より複雑な構造を有すモリブデンクラスターの励起状態の性質について述べる。また第７章では希土類金属であるユーロピウムの錯体が電子供与性消光剤と一種のエキサイプレックスを形成する事に関して報告する。

また$Ru(bpy)_3^{2+}$はカチオン性であり，良い発光プローブとして使え，これによってSLSミセルやDHPベシクル等のアニオン性分子集合体と水溶液との界面についての知見を得る事ができた。この事に関しては最後の第８章で考察する。

本論文はおおよそ以上の様な内容である。細かい相違は認められるものの，金属を有する化合物の光化学反応初期過程は有機芳香族化合物系のそれと類似の考え方で解釈が可能である事がわかった。

論文の審査結果の要旨

有機芳香族分子の励起状態における電子移動消光反応に関してはかなり詳細な研究が行われ，その機構の解明が進んでいるが，金属錯体のそのような反応に関する基礎的研究ははるかに少ない。しかし，$Ru(bpy)_3^{2+}$錯体等は，太陽光エネルギーの化学的変換においても重要であり，本論文ではその光電子移動反応機構の詳細な研究をナノ・ピコ秒レーザーホトリシス法等により行っている。$Ru(bpy)_3^{2+}$，$Ru(phen)_3^{2+}$，$Os(bpy)_3^{2+}$，$Ir(5,6-Mephen)_2Cl_2^{+}$，$Cr(bpy)_3^{3+}$等の金属錯体と種々の消光剤分子との間の電子移動によるラジカル解離の絶対収率の測定をはじめて行い，中心金属の性質によって特異的に決定されるという興味ある知見を得た。また，金属錯体－消光剤系の光電子移動直後のラジカル対の挙動をピコ秒分光法によりはじめて直接観測し，ラジカル解離の機構を明らかにしている。また，これら金属錯体と同程度の最低励起エネルギーを持つ有機芳香族化合物の電荷移動錯体の励起状態からの挙動を比較のため同様の方法で調べ，この場合は金属錯体とは対照的にラジカル解離することなく超高速失活することを示した。

この他，励起芳香族分子の閉殻重金属イオンによる消光反応の機構をピコ秒分光によりはじめて解明し，また，金属クラスターや希土類金属錯体の光電子移動現象についても新しい知見を得た。

以上の結果により本論文は博士論文に値するものと認める。