



Title	クロムIII錯体の光化学における励起状態と反応中間体
Author(s)	大野, 健
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29736
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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

【 4 】

氏名・(本籍)	大野健
	おの たけし
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1601 号
学位授与の日付	昭和 44 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	クロムⅢ錯体の光化学における励起状態と反応中間体
論文審査委員	(主査) 教授 加藤 俊二 (副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 池田 重良 教授 新村 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

クロム(Ⅲ)錯体の光化学において重要である電子的励起状態と光反応中間体を検討した。多くのクロム(Ⅲ)錯体では分子吸光係数の大きい($\sim 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)吸収が閃光法で容易に検出される。これは、リン光状態(^3E)の吸収と同定された。吸収係数が大きいために微量の ^3E の挙動と、その先駆体のケイ光状態($^4\text{T}_2$)の挙動が調べることが可能である。 $^4\text{T}_2$ は溶液中で溶媒分子と強い相互作用を持ち、室温では ^3E へ項間交錯することなしに化学反応をしたり、熱的失活を行いやすい。一方、 ^3E も溶媒分子と相互作用を持つが、 $^4\text{T}_2$ 程ではない。

これらの挙動は簡単な反応電子論の予測するものに合致する。

この ^3E は芳香族化合物の三重項状態にある分子とクロム(Ⅲ)錯体との衝突の際に、その励起エネルギーが移動して、生成することがある。このエネルギー移動反応の速度は芳香族化合物の配位子によって促進される。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

遷移金属錯体が光によって分解する例は数多く知られているが、その反応機作についてはほとんどわかっていない。

大野君は種々のクロム錯体について、閃光法を用いて、光励起状態および反応中間体を検出しそれらの挙動を詳細に調べ、次の知見を得た。

- 1) クロム錯体のリン光状態である ^3E の吸収を測定することを目標として、可視部に強い吸収が現れることが予想される、 $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ などを試料として選んだ。これら

の溶液を -196°C で閃光照射すると、可視部および近視外部に明瞭な吸収スペクトルが観察され、その寿命がリン光の寿命と一致し、また吸収の位置が、理論的に推定された値と一致することから、この吸収が ^3E によるものであることが証明された。

- 2) $-100^{\circ} \sim -10^{\circ}$ の種々の温度で閃光実験を行ない、 ^3E の生成の量子収量が温度上昇とともに減少して、 -10°C ではほとんど零になるのに反し、錯体の分解の量子収量が温度とともに上昇することから、光分解反応が、二重項を経由することなく、励起四重項状態から直接進行するということを明かにした。この結果は、従来、反応を起す励起状態として二重項状態が重視されてきたのに対して、大きな意義をもっている。

さらに、溶媒による、ケイ光状態およびリン光状態の失活過程の速度定数を測定した。

- 3) アセトン、エステル等を溶媒として常温で光照射すると、かなり寿命の長い中間体の生ずることを見出し、これが、錯体と、カルボニル基を有する溶媒との反応によって生ずるものであることを明かにした。

また、 $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^{-}$ を紫外部の光で照射すると、チオシアンイオンラジカルと溶媒和電子が生ずることを見出した。

- 4) 芳香族化合物のリン光が遷移金属錯体により消光されることが知られているが、クロム錯体では、消光にともなって、錯体の増感リン光が観察された。このことから、芳香族の三重項状態からのエネルギー移動により、錯体がリン光状態に励起されることが結論された。

大野君の研究は、今まであまり知られていなかった、錯体の光化学反応機作についての重要な知見を与えたものであり、理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認める。