



Title	水溶液中における鉄（Ⅲ）－シュウ酸系の光化学反応機構
Author(s)	建部, 暉
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31558
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

氏 名・(本籍)	たて 建 部 のぼる 遷
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 5 5 6 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科無機および物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	水溶液中における鉄(Ⅲ)ーシュウ酸系の光化学反応機構
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 加藤 俊二 (副査) 教 授 桑田 敬治 教 授 新村 陽一 教 授 池田 重良

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体には紫外光線を照射すると、光酸化還元反応を起すものがある。そのうち $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ は最も有名な化合物であり、古くから多数の研究者がその反応機構の解明を試みてきた。しかしながら未だに定説が無い状態である。

本研究の目的は、水溶液中における鉄(Ⅲ)ーシュウ酸系の光化学反応機構を初期過程および後続過程にわたり解明することである。そのために以下の 3 点につき実験を行った。

1) 初期過程量子収率の決定

塩化第二水銀は初期過程で生じるミリ秒程度の寿命を持ったラジカル中間体を効率良く捕捉する。塩化第二水銀を反応系に添加すると鉄(Ⅱ)生成量子収率が 50% 低下した。またラジカル中間体の生成量子収率を直接測定した結果、その値が鉄(Ⅱ)生成全量子収率の 50% であることが分った。

2) ラジカル中間体の炭素数決定

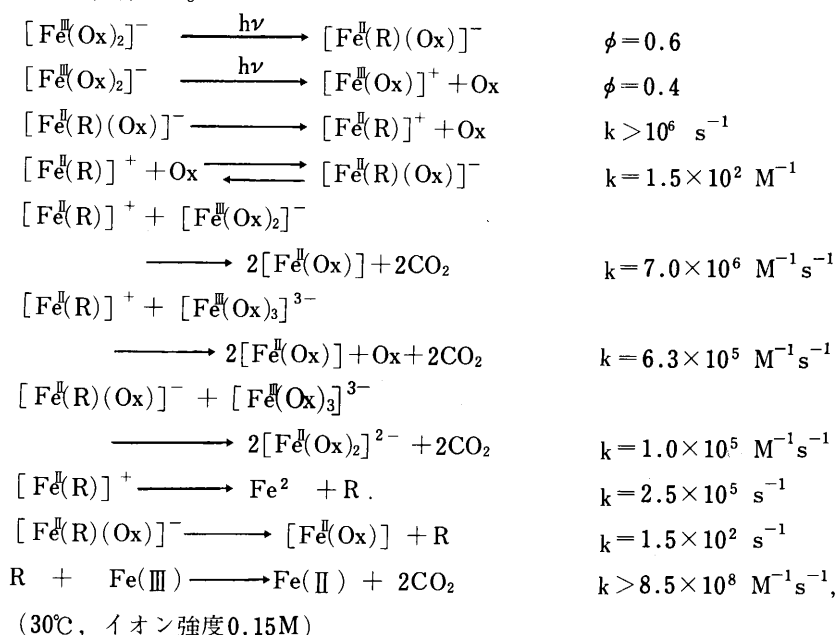
C^{14} ラベルしたシュウ酸鉄(Ⅲ)による光増感重合反応で生成したポリアクリルアミドの放射能と分子量を測定した。その結果ラジカル中間体は炭素数が 2 のシュウ酸ラジカルであり、ギ酸ラジカルではないことが分った。すなわち光励起によってはシュウ酸配位子の炭素、炭素結合の切断は起らないと結論できる。

3) 電子計算機制御閃光光分解法

高精度の速度論的研究を行うために、従来の閃光光分解法を著者の設計・製作による電子計算機制御方式に改めた。本方法により、 $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ および $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ の光初期過程で $[Fe(C_2O_4)(H_2O)_4]^+$ および $[Fe(C_2O_4)(C_2O_4)(H_2O)_2]^-$ が生じることが分った。これら 2 つのラジカル中間体は鉄(Ⅲ)との暗反応で異った挙動を示す。光初期過程でシュウ酸鉄(Ⅲ)は上記の光酸化還元反

応を起すことが分った。

上記の実験事実を総合して、鉄(Ⅲ)ーシュウ酸系の光化学反応は以下に要約して示すような機構であることが判明した。



ここで Ox は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を, R は $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ を示す。

論文の審査結果の要旨

カルボン酸の存在下で、鉄(Ⅲ)が光化学的に還元される反応は古くから知られており、青写真や化学光量計として広く実用されている。この反応は、金属錯体の光化学反応のうち最も有名なものの一つで、その反応機構についても多くの研究があるが、いずれも部分的な知見を得るに止まっている。その主な理由は、この反応の中間体の吸収が、親物質の吸収と大きく重なっていて、反応解析が困難なことである。

建部君は、この中間体が、従来知られている近紫外部の吸収のほかに、親物質の吸収が重ならない 600nm 付近に弱い吸収のあることに着目し、これを追跡することによって精密な反応解析を行うことを試みた。

それには測定精度の大幅な改善が必要である。そこで、小型コンピューターを作製し、これを用いて閃光光分解装置を制御する方式を開発した。また、閃光光源および分析用光源に改良を加えた。

この装置を用いて、種々の条件下で反応中間体の生成消滅過程の精密な速度論的解析を行った。また、塩化第二水銀添加による反応中間体の捕捉、 C^{14} トレーサー法による中間体の炭素数の決定、高照度下における量子収率の測定などを行なった。

これらの実験結果を総合して、明反応および暗反応の各素過程の速度定数を求め、鉄(Ⅲ)ーシュウ

酸系の光化学反応機構の全容を明かにした。

よって同君の論文は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。