



Title	揮発性鉄錯体の多光子解離 : MPI光電子分光法による研究
Author(s)	長野, 八久
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34610
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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）	ながの やつ ひさ 長 野 八 久
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 6 7 8 5 号
学位授与の日付	昭 和 60 年 3 月 25 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	揮発性鉄錯体の多光子解離—MP I 光電子分光法による研究—
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 桑 田 敬 治 (副査) 教 授 新 村 陽 一 教 授 木 下 達 彦 教 授 木 村 克 美

論 文 内 容 の 要 旨

金属カルボニルその他いくつかの遷移金属錯体は水素添加や異性化などの触媒として強い活性を持つことが知られている。これらの錯体の気相での光解離の研究は、触媒反応中の解離過程を素過程として理解する上で重要な手掛りを与えると期待される。

本研究では鉄の5つの錯体 (iron pentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ferrocene $\text{Fe}(\text{Cp})_2$, 1,1'-benzoylferrocene $\text{Fe}(\text{BzCp})_2$, iron trichloride FeCl_3 , and iron acetylacetonate $\text{Fe}(\text{Acac})_3$) について、可視・紫外色素レーザーを用いて波長領域 480 ~ 360 nm における多光子イオン化イオン電流スペクトルを測定した。同時に多光子イオン化光電子スペクトルを測定し、その解析からこれらの錯体の多光子イオン化がすべて、多光子解離によって生成した鉄原子の光イオン化であることを明らかにした。

また図1に示す様に測定されたイオン電流スペクトルは、化合物によって著しく違っている。本研究では、光電子スペクトル測定による多光子イオン化イオン電流スペクトルの同定法を確立し、この著しい違いが、多光子解離で生成した鉄原子の励起状態における分布の差によることを明らかにした。図1では $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ のスペクトルがほとんど、基底状態鉄原子の3光子イオン化だけで構成されているのに対し、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のスペクトルは基底状態から 3 eV 以上の励起状態にまで及ぶ広い分布を持った鉄原子の2光子もしくは3光子イオン化によっている。また $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ のスペクトルは、多光子解離で生成した鉄原子の励起状態における分布が、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の場合の中間的なものとなっていることを示している。

多光子解離で生成する金属原子の励起状態分布の、配位子の種類による違いは、マンガンの錯体についても観測され、遷移金属錯体について一般的現象であることが明らかになった。多光子解離で生成

した遷移金属原子の励起状態における分布は、配位子の振動自由度が小さいものほど高い励起状態に及んでいることから、遷移金属錯体の多光子解離過程は、励起エネルギーが配位子の各振動モードへ分配される過程と競争していると考察された。

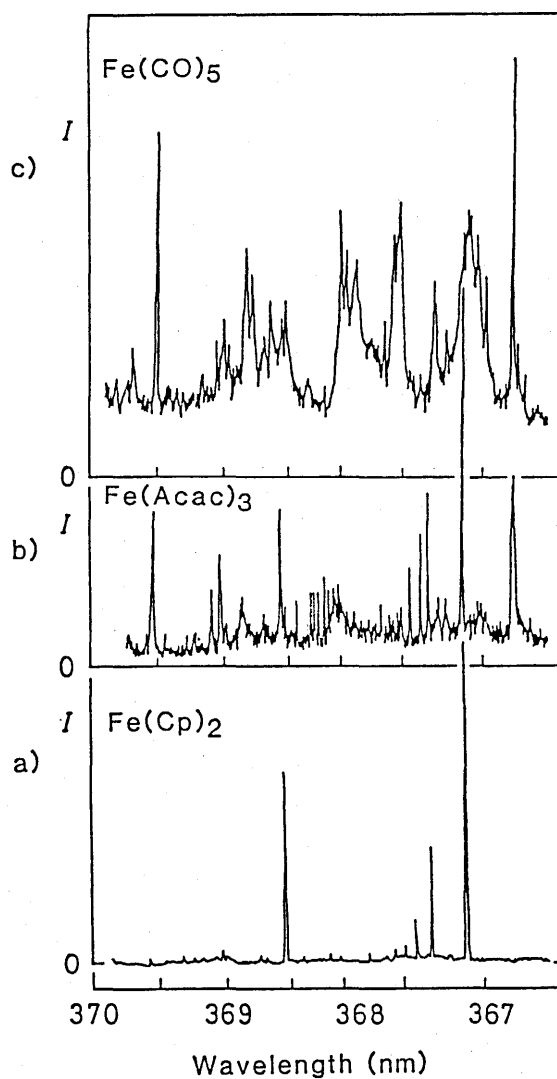


FIG.1. MPI ion-current spectra in the 366.5-370.0 nm region for a) Fe(Cp)_2 , b) Fe(Acac)_3 and c) Fe(CO)_5 .

論文の審査結果の要旨

多光子吸収によるイオン化(MP I)法は、励起状態の分子構造及び電子状態に関する特異な知見を与えると共に、この過程と競争的又は逐次的に進行する解離過程に関しても多くの情報を与える。

長野君は錯体触媒として活性の高い金属カルボニル、その他の遷移金属錯体について、多光子イオン化法を用いて多光子吸収による解離の機構を研究し、触媒反応機構との関連を検討しようと試みた。同君は鉄の数種の錯体を選び、360～480 nmの波長領域における多光子イオン化イオン電流スペクトルを測定した。また同時に光電子スペクトルを測定し、イオン電流スペクトルの帰属の助けとした。これらの結果の解析より、鉄錯体から鉄イオンの生成する過程が多光子解離によって生成した鉄原子のイオン化であることを明らかにした。更に、生成した鉄イオンの励起状態における分布が配位子の種類によって大きく異なることを見出した。このような差異はマンガンの錯体についても観測され、遷移金属錯体について一般的現象であると推定された。

長野君は上記のように、遷移金属錯体の多光子解離と鉄原子のイオン化の機構を明らかにすると共に鉄イオンの高励起状態に関する多くの新しい知見を得ることができた。よって本研究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。