



Title	トリス（ビピリジン）ルテニウム（II）錯体を含む高分子の合成と光化学的性質
Author(s)	角, 克宏
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34619">https://hdl.handle.net/11094/34619</a>
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</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 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)	すみ 角	かつ 克	ひろ 宏
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 5 5 2	号
学位授与の日付	昭 和 59 年 6 月 11 日		
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	トリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を含む高分子の合成と光化学的性質		
論文審査委員	(主査) 教 授	野桜 俊一	
	(副査) 教 授	中村 晃	教 授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を含む高分子の合成および光増感剤としての光物理的・光化学的性質に関する研究である。本研究の目的は、太陽エネルギーから化学エネルギーへの変換系の実現に寄与するような光増感反応における高分子の役割を検討することである。

1970年代になって石油の不足からエネルギー危機が叫ばれている。そして、我々は最も豊富な資源である太陽エネルギーの利用を、現在、考えていかなければならない。

太陽エネルギーから化学エネルギーへの変換系として、水の光分解反応が注目されている。その水の光分解反応の増感剤として、トリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が最近よく研究されている。この錯体を適当な触媒や化合物とともに、可視光照射した時、水から水素と酸素が発生したとGrätzelらは、報告した。しかし、その量子収率は、速い逆電子移動のため非常に低いことがわかった。

そこで、著者は光増感電子移動の加速と逆電子移動の抑制を目的として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を側鎖に含むビニルポリマーの合成に着手した。

(本論文の構成と結果) 本論文は五つの章から成り立っている。

第一章：序論。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の光化学性質と本研究の位置づけが述べられている。

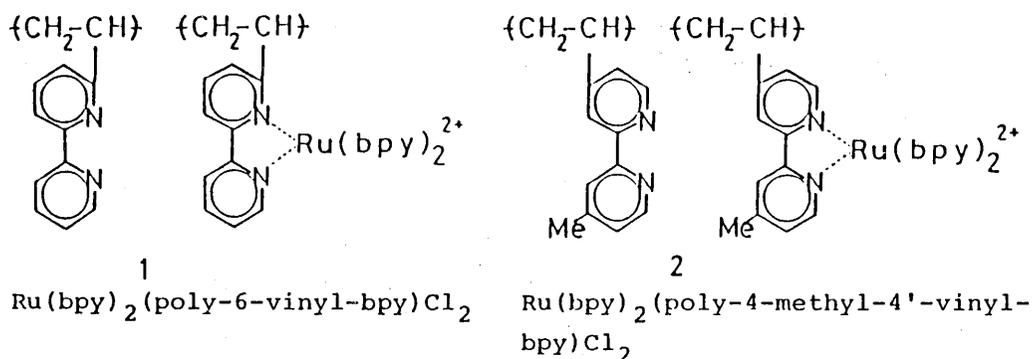
第二章：二種類のポリマー 1 および 2 (下図参照) を合成し、その光化学的性質を検討した。1 の発光寿命・量子収率は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  と比べ低く、1 を光増感剤として期待することはできなかった。一方、2 の寿命・量子収率は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  と同程度であった。

第三章：2、メチルビオローゲン( $\text{MV}^{2+}$ )、トリエタノールアミン(TEOA)系の光増感反応を検討した。上述の系に可視光照射することにより、 $\text{MV}^{2+}$ の還元生成物( $\text{MV}^+$ )を得た。この反応を動力学

的に解析し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} - \text{MV}^{2+} - \text{TEOA}$ 系と比較した。ポリマー系の $\text{MV}^+$ の生成速度は、低分子系より低いことがわかった。

第四章：2の励起状態がアニオン性消光剤、アントラキノーン-2-スルホン酸ナトリウム ( $\text{AQS}^-$ ) によって静的に消光されることがわかった。Perrinのモデルを適用することにより、2- $\text{AQS}^-$ 系の消光球の大きさが6.65モノマー単位に相当することがわかった。この消光球の大きさが2の $\text{Ru}(\text{II})$ 含有率に対して一定であることから、2においてエネルギー移動はほとんど起らないと考えられる。

第五章：架橋したポリマー2 (12)と可溶性基質とが容易に分離できることがわかった。 $\text{MV}^{2+}$ とTEOAの水溶液を12の吸着したシリカゲルカラム中に光照射しながら通すことにより、 $\text{MV}^+$ を光還元系から分離することに成功した。



### 論文の審査結果の要旨

トリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体は光エネルギー変換系における増感剤として重要な位置を占めている。この増感剤を高分子化する事によって、低分子反応物および生成物との容易な分離が期待される。本報文はトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を高分子化した場合に、錯体の光物理的および光化学的性質にどのような変化をもたらすかを調べ、さらにその原因を追及したものである。

高分子化の方法として、まず6-ビニル-2,2'-ビピリジンおよび4-ビニル-2,2'-ビピリジンを合成し、そのラジカル重合によって高分子配位子を合成する。次にこれらとビス(ビピリジン)ルテニウム(II)との高分子反応により、組成の異なった2系列の高分子錯体(それぞれIおよびII)を得ている。

Iの発光強度および発光寿命は低分子のトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体の数十分の1と小さくなるが、IIではそのような低下は認められていない。発光寿命の温度変化を測定し、解析にWattsのモデルを用いて、高分子の効果を検討している。

水溶液中でルテニウム錯体を光増感剤に用いトリエタノールアミンからビオロゲン誘導体への光電子移動反応を比べると、高分子錯体は低分子より明らかに劣ることがわかった。その原因を発光消光およ

びレーザーホトリシスを用いてしらべ、消光過程およびイオン対解離過程のいずれもが高分子化により低下する事を知った、さらにポリマーイオンとの静電引力の期待される消光剤を用いると、消光過程は静的となり、見かけの消光反応は大巾に促進されることを確かめている。

以上のように、角克宏君の論文は、高分子光増感剤の光化学的特長を明らかにしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。