

Title	Photoinduced Intramolecular Electron Transfer Process in Binuclear Compounds of Ru(II)-Ru(III) and Ru(II)-Os(III)
Author(s)	Gholamkhash, Bobak
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40862
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	ゴランカス ボーカス Gholamkhas Bobak
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 13642 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Photoinduced Intramolecular Electron Transfer Process in Binuclear Compounds of Ru(II)-Ru(III) and Ru(II)-Os(III). (Ru(II)-Ru(III) と Ru(II)-Os(III) 二核錯体での分子内光誘起電子移動過程)
論文審査委員	(主査) 教授 大野 健 (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 渡會 仁 教授 笠井 俊夫

論文内容の要旨

基本的な化学反応である電子移動についての現在の理論によれば、電子移動反応速度 (κ_{et}) は極性溶媒の緩和時間や溶媒及び分子内の再配列エネルギー (λ_{out} , λ_{in})、電子的相互作用 (H_{rp})、自由エネルギー変化 (ΔG^0) などのパラメータによって決定される。しかし、これらのパラメータの決定は難しいので、そのパラメータを使って電子移動速度を評価した報告が少ない。この研究の目的は、反応系に適した理論に基づいて電子移動速度に影響するパラメータを決定し、電子移動速度を支配する過程を明らかにすることである。本研究では、ドナー分子とアクセプター分子が化学結合した系で、ドナー分子とアクセプター分子間の距離や架橋配位子の構造的特徴や溶媒などに電子移動反応速度がどのように依存しているかを調べた。電子移動反応の観測が可能な反応系として二種類の Ru(II)-M(III) (M=Ru, Os) の混合原子価錯体を合成し、時間分解過渡吸収分光法を用いて光誘起電子移動の研究を行った。

3～5個のメチレン基を持つ架橋配位子でない第一類の錯体では、励起電子が架橋か非架橋の配位子のいずれにある。第二類の錯体では、配位座異性体による距離の分布を避けるために、四配座の π 共役系を架橋配位子として用いることにした。これらの錯体を励起すると、Ru(II)d π 軌道の一つの電子が(架橋か非架橋)配位子の π^* 軌道に移った³MLCT励起状態が生成する。この励起状態の消光は電子移動反応によって起こり Ru(III)-M(II) が生成する。電子移動反応率は1より小さいから、電子移動反応と競争する他の過程が存在することが分かった。電子移動反応に引き続きM(II)のd π からRu(III)のd π 軌道への逆電子移動が起き、基底状態のRu(II)-M(III)が回復する。電子移動反応率が1より小さいという結果は、励起状態の消光過程の速度が電子移動速度(生成物の形成速度)に等しくないことを示す。

電子移動及び逆電子移動速度の温度依存性を調べ、電子移動理論に基づいて溶媒の再配列エネルギーを考慮し電子移動反応に影響するパラメータ (H_{rp} , λ_{in}) を決定した。その結果、励起電子が非架橋配位子にある第一類の錯体で、架橋配位子にある場合の H_{rp} は1/2程度であることが明らかになった。M(II)からRu(III)への逆電子移動の H_{rp} はその二つの中間にあり、これらの三つの H_{rp} の大小関係は電子移動反応に関係する軌道間の距離の違いによって説明できた。さらに、化合物による κ_{et} の相異はこの H_{rp} と ΔG^0 の差や λ_{out} の距離依存性によって説明した。

第二類の錯体ではドナーとアクセプター間の距離は一定であるので、電子移動反応の溶媒依存性を調べた。これらの錯体での電子移動反応速度が溶媒の緩和時間に逆比例しないことから、ドナーとアクセプター間の電子的相互作用が小さい非断熱過程になっていることが明らかになった。水中では非常に大きな電子移動反応速度が観測されたが、

電子移動理論では説明できず、水分子と架橋配位子の特別な相互作用があることを示唆している。

電子移動反応と競争する過程については、生成物を検出することができなかった。しかし、速度が強い距離依存性を示すことや温度、溶媒に依存しないこと、また、電子移動収率が溶媒の緩和時間に依存しないことから、この過程は電子移動生成物のエネルギー緩和過程と競争する基底状態への速い逆電子移動ではなく、M(III)のLMCT状態へのエネルギー移動であると推論した。

論文審査の結果の要旨

光電子移動反応は極めて高速な反応であるので幾つかの素過程、一電子の遷移、分子内原子の変位、溶媒分子の再配列、に分解が可能である。申請者は金属錯イオンのドナーとアクセプターを架橋配位子によって化学的に結合した化合物を合成し、3つの素過程を検討するためにピコ秒パルスで光励起状態をつくり続いて起こる分子内電子移動反応とその逆電子移動反応の速度を決定した。はじめの過程の反応収量を正確に測ることによって励起状態の減衰が電子移動ともう一つの過程によって起こることを見出した。従来は励起状態の減衰速度が電子移動速度とされていたが、減衰速度からもう一つの過程の速度を差し引いて得られた電子移動速度をドナーとアクセプターの距離や反応のギブズ・エネルギー変化、溶媒再配列の速度やエネルギーとの関係から3つの素過程を吟味した。さらに、競争するもう一つの過程はエネルギー移動反応であることを明らかにした。この研究は電子移動反応研究における理論と実験の発展に寄与するところが大きく、博士論文として価値あるものと認定する。