

Title	A Study on the Quenching of Photoexcited Ruthenium (II) by Cobalt (III) Complexes using Laser Kinetic Spectroscopy
Author(s)	Uddin, Md. Jamal
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41583
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	ウディンモハドジャマル UDDIN Md. JAMAL
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14400 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	A Study on the Quenching of Photoexcited Ruthenium(II) by Cobalt(III) Complexes using Laser Kinetic Spectroscopy. (光励起 Ru(II) 錯体の Co(III) 錯体による消光反応のレーザー分光法による研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大野 健 (副査) 教授 渡會 仁 教授 笠井 俊夫

論文内容の要旨

電子的に励起された分子は、溶液中で適当なドナーやアクセプターと電子移動反応を起こして、電子移動生成物を生成する。バルクにおける電子移動生成物の生成収量はしばしば1より遙かに小さい。なぜならジェミナトラジカル対がバルクに解離する前に、逆電子移動が起きてしまうからである。二分子電子移動反応を起こして生じたジェミナトラジカル対中における速やかな逆電子移動が起きている場合には、電子移動生成物の収量が低く、バルクからの二分子逆電子移動反応の速度が大きくなる。しかし反応の標準ギブスエネルギー変化が小さく電子移動反応に適さないときは電子移動反応は遅くなって、他の消光過程、すなわち励起 Ru(II) 錯体と消光剤からなるエキシプレックス中の無輻射過程や消光剤へのエネルギー移動などが起き、電子移動生成物の収量は低くなると予想される。

$^3\text{RuL}_3^{2+}$ (L: 2,2'-ビピリジン, 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン, 及び 2,2'-ビピラジン) の発光の $\text{Co}(\text{bpydc})_3^{3-}$ ($\text{bpydc} = 2,2'$ -ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸イオン) による消光を複錯塩結晶, $[\text{RuL}_3][\text{Co}(\text{bpydc})_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と水溶液中の両方で調べた。消光における電子移動生成物の収量をレーザー過渡吸収法で決定した。消光における電子移動生成物の高い生成収量と、電子移動反応生成物が衝突しても逆電子移動反応をしないで、バルクに再度解離していく高い確率は、電子移動消光機構が溶液中で支配的であることを示している。 $^3\text{RuL}_3^{2+}$ と $\text{Co}(\text{bpydc})_3^{3-}$ で生成する衝突錯体中での単分子消光速度は次の順で減少した、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} > \text{Ru}(\text{dmbpy})_3^{2+} > \text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ 。複錯塩結晶中の消光反応速度も同じ順で減少した。複錯塩結晶における消光反応速度の値と、その温度に対する非依存性を電子移動の視点で議論した。

ナノ秒レーザーフォトリシスを用いて励起された $\text{Ru}(\text{bpydc})_3^{4+}$ が CoL_3^{3+} (L=2,2'-ビピリジン, 2,2':6',2''-ターピリジン, エチレンジアミン, など) によって消光される過程の研究を行った。消光過程と逆電子移動反応における電子移動生成物収量が共に低いことは、 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Co}(\text{tpy})_2^{3+}$, あるいは MV^{2+} を消光剤として用いたときに全消光過程における非電子移動消光の寄与が無視できないことを示している。溶液中の衝突錯体中の単分子消光過程の速度を、観測した二分子消光反応の速度と理論値から評価した。ピコ秒レーザーフォトリシスを用いて測定された、溶液中のイオン対における単分子消光反応速度は、理論式から計算した速度にほぼ等しい。

論文審査の結果の要旨

光励起状態が起こす2分子的な電子移動反応は他の光反応の場合にそうであるように他の過程と競争する。エネルギーの高い分子の反応が多く、反応チャンネルをもつために励起状態が消失する速度と電子移動速度は一致しないためである。さらに、凝縮系の反応では電子移動生成物が溶媒籠中にあるために籠中の逆反応がバルクに解離する前に起こって電子移動生成物を与える速度を小さくする。モハメッド・ジャマル・ウディンはバルク中に生まれる電子移動反応生成物の収量を決定した。さらに、バルクからの2分子的な衝突が起きても逆反応が起こらない確率を決定して籠中の逆反応で減少した部分を補正して、励起が消光された内で電子移動が起きた割合を決定した。

モハメッド・ジャマル・ウディンは励起分子がルテニウム(III)錯体、電子受容体がコバルト(III)錯体の場合について電子移動反応速度のみならず、他の消光過程の速度を精確に決定した。他の消光過程が励起錯体の生成に次ぐ無輻射失活であるかエネルギー移動であるかを決定できなかったが、他の消光過程はコバルト(III)錯体の配位子の種類によって速度が大きく変化することを明らかにした。

これらの知見は、凝縮系の衝突反応におけるマルチチャンネル過程の研究に新たな指針を与えるものであり、学位論文に値すると考える。