

氏 名 (本 籍)	三 澤 弘 明 (東京都)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 260 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和59年 7 月31日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科 化学専攻
学 位 論 文 題 目	Chemical Conversion of Light Energy through Electron Transfer Reactions (電子移動反応を用いた光エネルギーの化学的変換)
主 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 長 島 弘 三
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 地 修
副 査	筑波大学助教授 理学博士 桜 木 宏 親

論 文 の 要 旨

本論文は4章と付録2章より成り、電子移動反応による光エネルギーの化学的変換について研究したものである。

第1章は、光励起体と基質化合物の基底状態の間の電荷移動作用により生成する励起錯体の化学的反応性を研究したものである。

芳香族炭化水素の励起一重項状態は過酸化ジベンゾイルを増感分解するが、増感過程は励起錯体の形成を経て進行し、過酸化物から活性なフリーラジカルを生成する。この増感反応における過酸化物の分解の効率を種々の炭化水素増感剤について詳細に調べ、ナフタレン、トリフェレニン、クリセンおよびフェナントレンなどの炭化水素はいずれも高い効率で増感分解をひきおこすことを示した。

第2章は、半導体を用いる光増感過程について研究したものである。半導体がオレフィンなどの酸化の光触媒として作用するときには、光励起された半導体の価電子帯に生じた正孔に基質から電子が移動し反応を開始すると考えられる。著者は酸化チタンを極板とする光化学電池系をつくり、酸化チタン極を光励起したときに生ずる光電流の立上りがオレフィンの添加により促進されることを見出した。各種のオレフィン存在下で光電流を測定し、光電流の大きさは概してオレフィンの酸化電位が低いほど大きいことを見出し、光触媒反応の初期過程の機構を解明した。またオレフィンの光触媒反応は全体として、この初期過程の効率とともに後続のラジカル連鎖反応過程の効率によ

り支配されることを明らかにした。

第3章は、有機色素を増感剤とする光電子移動による水から水素発生を研究したものである。著者は有機色素の一つであるエオシンYを含む含水エタノール中トリエタノールアミンおよびメチルビオローゲン存在下で可視光により照射すると、きわめて高い効率でメチルビオローゲンの一電子還元体が生成すること、さらにこの系にポリビニルアルコールに担持した白金コロイドを添加すると水素が生成することを発見した。

各種の条件下でメチルビオローゲンの一電子還元および水素発生の量子収量を測定し、その極限量子収量が0.3に達することを示した。

さらに色素とメチルビオローゲンの二成分系および色素・メチルビオローゲン・トリエタノールアミンの三成分のレーザー光照射によりナノ秒ないしマイクロ秒の時間範囲での過渡吸収を測定した。その結果、この光電子移動過程では、まず三重項励起エオシンYとメチルビオローゲンとの間の電子移動により、色素の一電子酸化体とメチルビオローゲンの一電子還元体が生成し、それらの間で逆電子移動がおこるが、トリエタノールアミン存在下では、前者がアミンからの電子移動により元の色素に戻り、その結果安定に存在しうるメチルビオローゲンの一電子還元体が水に電子を移動して水素を発生させることを明らかにした。また、この系では、エオシンYとメチルビオローゲンの間に錯体が生成することも認め、その役割について論じた。

審 査 の 要 旨

光電子移動過程は近年光化学の基礎過程としてのみならず、太陽光を用いる光エネルギーの化学的変換の基礎としていちじるしく着目されている。本研究はこの分野の発展に資する重要な成果である。

著者は炭化水素増感剤と過酸化物の系、半導体とオレフィンの系およびエオシンYとメチルビオローゲンの系の増感電子移動過程について、それらの初期過程の機構を解明するとともに水からの水素発生にも成功し、電子移動過程に関し顕著な成果を得た。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。