

Title	Light-induced Electron Transfer Reaction of Amphiphilic Copolymers in Aqueous Solution
Author(s)	伊藤, 惠啓
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1502
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	い 伊	とう 藤	よし 恵	ひろ 啓
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6668	号	
学位授与の日付	昭和59年12月10日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	両親媒性共重合体の水溶液中における光誘起電子移動反応			
論文審査委員	(主査)			
	教授 野桜 俊一			
	(副査)			
	教授 藤田 博	教授 中村 晃	教授 林 晃一郎	
	講師 森島洋太郎			

論文内容の要旨

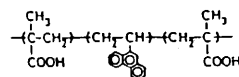
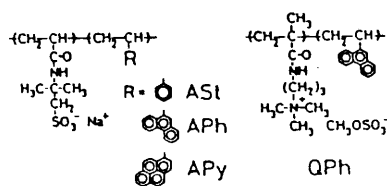
光誘起電子移動反応の反応場として高分子を利用することを目的として、増感機能をもつ疎水性連鎖と電解質連鎖とからなる両親媒性ポリマーを種々合成し、その水溶液中の挙動及びそれを反応場とする光電子移動反応を検討した。合成したポリマーを右図に示す。

AStの溶液粘度の測定より、スチレン (St) 含量の多いポリマーは水中ではSt基の疎水的会合によって収縮し、疎水性マイクロドメインを形成していることが示唆された。このマイクロドメインは、ミセルなどに比べると基質の取り込みは少ないが、疎水性は非常に高い。またドメイン中のSt基の運動性はかなり抑制されている。

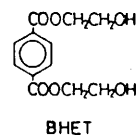
ポリマー中のフェナントレン (Ph) から電子アクセプターへの光電子移動反応をケイ光の消光実験より検討した。Ph含量の多いAPh及びブロック共重合体 (b-VPh) のケイ光は両親媒性アクセプター (BHET) によって著しく消光された。この場合、消光速度定数は拡散律速限界値 ($\sim 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) をも越えている。これは疎水性相互作用によってBHETが疎水性ドメインに濃縮されたためである。動力学モデルによる解析の結果、消光は拡散過程以外に静的消光の寄与が大きいことが推測された。

電子移動反応後生成する荷電種の間でおこる逆反応をアクセプターとして両性イオン型ビオロゲン (SPV) を用いて検討した。レーザーホトリシスにより逆反応速度定

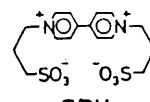
Amphiphilic Copolymers



b-VPh



BHET



SPV

数を求めると、APh-SPV系 $8.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、AM (低分子モデル) —SPV系 $2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり顕著な差が認められた。これは電子移動によって生成したSPV⁻がポリアニオンの静電場から強い静電反発を受けポリマー近傍から排除されるためである。この静電場による逆反応の抑制は、電子供与体(トリエタノールアミン)存在下での定常光照射によるSPV⁻の蓄積を促進させた。またこのような荷電分離過程を電気化学的にシミュレートした。

以上のように、両親媒性ポリマーは水中において疎水性マイクロドメインを形成しており、その疎水性や静電的相互作用を利用して光電子移動反応を制御できることが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

効率の高い光レドックス反応系の設計には、電子移動を一方向に優先して行わせるためのいわゆる非対称反応場が必要である。天然の光合成系に知恵を借りて、多くの人々が種々の人工的分子集合体をそのような反応場に適用する研究を行なって来たが、まだ有望な反応系の設計に成功したとは言い難い現状である。伊藤君の研究は、高分子電解質に疎水性の光増感基を組み込んだ両親媒性高分子電解質が、反応中心と微視的反応場とを備えた光レドックスシステムとして極めて有効であることを示し、光合成系の化学的シミュレーションへの高分子電解質利用の道を拓いた。

伊藤君はまず、多環芳香族類を側鎖に結合したポリアニオンを合成し、水溶液中での挙動を粘度、NMR、蛍光プローブ法、電子顕微鏡観察などにより詳しくしらべた。その結果、多環芳香族残基が疎水性相互作用により集合してマイクロドメインを形成し、微視的な相分離構造を作っていることを明らかにした。

次に、疎水性のクロモフォアとしてフェナントリル基を側鎖に含むポリアニオンの蛍光消光を解析した結果、両親媒性の低分子消光剤は疎水性相互作用によりマイクロドメインに選択的に取り込まれるため、著しく有効な消光反応が起ることを見出し、消光反応の新らしい動力学モデルを提案した。

最後に、同様の両親媒性ポリアニオンを用い、両性イオン型のビオロゲンを電子アクセプターとした光誘起電子移動反応を、定常光による光化学反応およびレーザーホトリシスによってしらべた結果、高分子電解質の静電場が光化学反応生成物の電荷分離に効果的に働らくことを明らかにした。

以上のように、伊藤君の論文は、光レドックス反応システムとして、機能性高分子電解質の基本的な有用性を示すとともに、高い効率を達成するための反応場の設計概念を提供するものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。