

Title	芳香族共重合体における励起錯体の研究
Author(s)	岩井, 薫
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34800
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・(本籍)	い 岩	い 井	か お る 薫
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 5 9 9	号
学位授与の日付	昭和 59 年 9 月 25 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	芳香族共重合体における励起錯体の研究		
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

光エネルギーを化学エネルギーに変換する典型的な例である光合成は数多くのクロロフィル分子が特異的に配列された分子集合体で行なわれている。合成高分子は種々の特徴をもつ分子集合体を構築できることから光化学反応場として光エネルギー変換の一端を担う可能性が期待できる。そこで発色団として取扱いの容易な芳香族化合物を選び、発色団が局所的に濃縮された高分子鎖上で生成する光励起種の基礎的な研究として、励起状態でのみ生成する励起錯体の性質を研究することとした。

本論文は芳香環をもつビニル共重合体系で生成する高分子分子内エキサイプレックスに関するものであり、さらにエキサイプレックスから低分子電子受容体への電子移動反応を調べることにより芳香族共重合体の光エネルギー変換系としての寄与をモデル的に評価したものである。

第一章および第二章ではそれぞれ p-N, N-ジメチルアミノスチレン-p-シアノスチレン共重合体, 9-ビニルフェナントレン-p-N, N-ジメチルアミノスチレン共重合体 [P(VPh-co-DMAS)] での効率のよい分子内エキサイプレックス生成とその性質, 並びにジシアノベンゼンへの電子移動反応を検討した。第三章では P(VPh-co-DMAS) のモデル化合物である 2 種のジ置換プロパンの発光挙動を共重合体系の挙動と比較検討した。又, 選択的な分子内エキサイプレックスの消光とその結果生じる別種のエキサイプレックスの生成例を見い出した。第四章では共重合体の光エネルギー変換系への寄与を考えるため, 分子内エキサイプレックスから低分子電子受容体への電子移動反応を通して分子内エキサイプレックスの酸化電位を評価した。その結果 P(VPh-co-DMAS) 系およびトリメチレンモデル化合物で生成する分子内エキサイプレックスは同程度の酸化電位を示した。その電子供与能は励起フェナントレンよりも大きく, フェナントレンアニオンラジカルと同程度であることから, 適当な電子受容体を用い

るとこの共重合体は光増感剤として作用する可能性が示唆された。第五章ではフェナントレンとN, N-ジメチルアニリンとを持つ数種の共重合体系の化学構造と分子内エキサイプレックス形成能およびその発光性との関係を系統的に調べ、分子内エキサイプレックスを効率よく生成するためには必ずしもいわゆる $n = 3$ 則を満足する化学構造を必要とはしないことを見出した。

論文の審査結果の要旨

高分子を光反応の場として考えると、高分子上に束縛された励起状態の挙動を把握する必要がある。特に高分子では励起錯体の生成が重要である。Excimerについてはビニルポリマーについて多くの知見が得られているが、exciplexについての知見は極めて少ない。

岩井君の論文は、高分子上のexciplexに関する知見をビニルポリマーについて得ようとしたものである。芳香族ドナー (D) とアクセプター (A) を同一分子内にもつポリマーでは、ある幾何学的配置が満足される場合は極めて効率のよいexciplex発光を示すことを見出した。Dとしてフェナントレンを含む高分子ではフェナントレン基間のエネルギー移動が有効に働らく。また、非隣接基間でも有効なexciplex発光を示す例がある事を示した。高分子系の特長として、極性溶媒中でもある程度の発光が認められた。予期されるイオン種の検出はナノ秒領域の実験では困難であった。

exciplex系の酸化還元電位を消光反応を用いて評価できることを見出した。この知見を用いて、exciplex発光の選択的消光に成功している。さらに、一つの応用として、exciplexを経由するアクセプター A' への電子移動反応を検討しているが、高分子は負の効果をもたらした。その原因は高分子上のDとAの間での速い逆電子移動反応にあると結論している。

以上のように岩井君の論文は、高分子上の励起錯体の挙動について新たな知見を得たもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。