The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高分子電解質に共有結合した光増感基の光誘起電子移動反応
Author(s)	小林, 高臣
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35975
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【10】

氏名・(本籍)	小林高臣（こばやしたかおみ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8058 号
学位授与の日付	昭和63年3月25日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**高分子電解質に共有結合した光増感基の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 中村 晃　教授 寺本 明夫　講師 森島洋太郎

論文内容の要旨

本研究の目的は，光増感基を共有結合した高分子電解質を光誘起電子移動反応の反応場として利用することである。光誘起電子移動反応の収率の向上のためには，光増感基同志の自己消光過程，光増感基と低分子電子受容体間の基底状態電荷移動（ＣＴ）錯体の形成，そして光増感基と電子受容体間の逆電子移動過程を抑制する必要がある。これまでに，光増感基を共有結合した高分子電解質の水系での光誘起電子移動反応では，１）高分子連鎖内に光増感基が孤立して存在する場合，自己消光を抑制でき，２）高分子電解質の静電場は，イオン性の電子受容体と電解質残基間の静電反発のため荷電分離を促進できることが示唆されてきた。

光増感基，疏水基，電解質基を高分子連鎖内に有する三元共重合体では，水系で疎水性基の形成するミクロドメインに光増感基が取り込まれるので，光増感基同志の相互作用，及び光増感基と電子受容体間の相互作用の低下が期待できると共に，解離基連鎖の形成する静電場を反応に利用出来る。そこで，本研究では，水系でミクロドメインを形成するような両親媒性の三元共重合体を合成し，光誘起電子移動反応場の分子設計を行った。更に，微環境プローブとしてのメロシアニン（Mc）を共有結合した高分子電解質を合成し，光増感基近傍の高分子微環境，すなわち，局所誘電率および静電ポテンシャルを定量的に評価することに着手した。

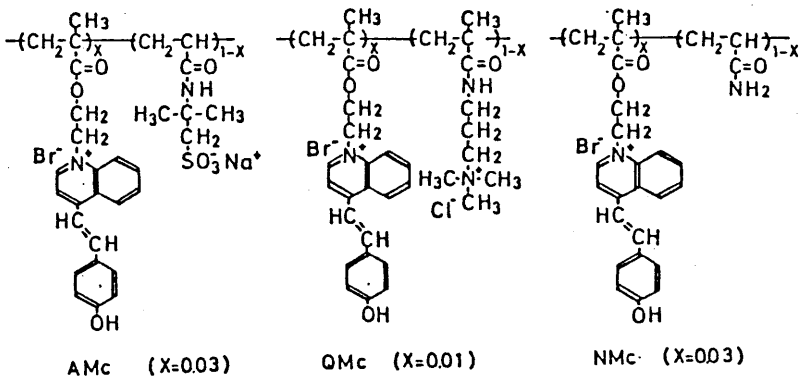
第一章の序論に続いて，第二章では，光増感基の９－ビニルフェナントレン（VPh）と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）の両親媒性共重合体の水系での光誘起電子移動反応におけるVPhの組成依存性を調べた。その結果，VPh含有率の増加と共にPh基同志の疎水的自己会合が容易に起こり，自己消光は促進されるが，メチルビオロゲンとPh基間のＣＴ錯体形成は抑制され

た。そして，メチルビオロゲンの光還元収率は，VPh含有率の増加と共に増加することが明らかとなった。

第三章では，可視光を吸収する光増感基として，ポルフィリン基を，疎水基としてラウリル基を共有結合した両親媒性ポリアニオンを合成し，その水溶液の性質，及びビオロゲンへの光レドックス挙動を検討した。ラウリル基の形成するミクロドメインにポルフィリン基が取り込まれることによって，自己消光とＣＴ錯体形成を抑制できた。その結果，ミクロドメインを形成しないポリマー系に比べてビオロゲンの光還元収率が増加することを見いだした。更に，塩基性ポルフィリン残基の酸－塩基平衡反応に伴う吸収スペクトル変化を利用して，ポルフィリン残基の結合した高分子微環境の定性的な評価を行った。

第四章では，高分子電解質の局所環境の静電ポテンシャルの定量的な評価を目指して，酸－塩基解離平衡反応の指示薬であるメロシアニンのメタアクリレートモノマーを合成し，その単独重合体及びＡＭＰＳとの共重合体を合成した。そして，水系におけるこれらのポリマーの分光学的性質について調べた。その結果，Mc残基の酸－塩基反応はポリマー内のMc含有率に依存することがわかり，高分子電解質の静電ポテンシャルを評価するためには，少量のMc基を高分子連鎖内に共有結合させる必要性があることが示唆された。

第五章においては，図に示すような１～３モル％のMc残基を含むアニオン性モノマー（ＡＭＰＳ），カチオン性モノマー（ＭＡＰＴＡＣ），及び中性モノマーとの共重合体（AMc，QMc，NMc）をそれぞれ合成し，水系でのMc残基の酸－塩基平衡挙動及び吸収スペクトルの溶媒依存性を調べた。



得られた局所誘電率値を用いてMc残基の解離反応に対する誘電的な寄与を補正した結果，AMc，QMcの局所静電ポテンシャル値を－133，＋148mVとそれぞれ評価した。一方，Mcプローブとポリ ＡＭＰＳまたは，ポリＭＡＰＴＡＣとの物理的混合系では，静電ポテンシャル値は，それぞれ，－18，＋９mVとなり，高分子電解質の局所静電場へのMcプローブの取り込みは不十分であることが明らかとなった。従って，光反応の場に高分子電解質を利用するには，高分子主鎖に光増感基を共有結合することが重要であることが示された。

以上のように，高分子電解質に共有結合した疏水性基の形成するミクロドメインは自己消光，ＣＴ錯体形成を抑制でき，光増感基が共有結合している高分子電解質の局所静電場は，逆電子移動反応を抑制

するに充分な静電ポテンシャルを有することが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

天然の光合成系における効率の高い光誘起電子移動反応は，反応中心が固定されている特異な反応場によって実現している考えられているが，そのような反応場の物理化学的性質はまだよくわかっていない。多くの研究者によって種々の人工的分子集合体を反応場として応用する研究が行われて来たが，有望な反応場の設計には成功していない現状がある。

小林君の研究は，高分子電解質に疏水性のクロモホア（光増感基）を共有結合することによって，ポリイオンの静電場に光化学反応中心を固定することができ，有効な光レドックスシステムの分子設計が可能であることを示した。

先ず，クロモホアとして光化学的挙動の単純なフエナントリル基を選び，ポリアニオンに共有結合した。この系の光化学的挙動を調べた結果，フェナントリル基が疎水性相互作用により集合してミクロドメインを形成していることを確認した。フェナントリル基含有量の高いポリアニオン系においては，ドメイン内部に埋め込まれたフェナントリル基は系に加えたメチルビオロゲン（電子アクセプター）と直接接触できないため，基府状態での電荷移動相互作用が抑制され，従って光誘起電荷分離に有利である事実を認めた。

次に，クロモホアとして亜鉛ポルフィリンを用い，長鎖アルキル基と共にポリアニオンに共有結合することにより，長鎖アルキル基の集合体の中に亜鉛ポルフィリンを封じ込める分子設計を行った。レーザーホトリシスによる研究から，ポリイオンの静電場及びクロモホアの疎水的封じ込め効果が光化学生成物の電荷分離に効果的であることを明らかにした。さらに，微環境プローブ（メロシアニン色素）を共有結合したポリイオンを合成し，プローブからの分光学的情報に基づき，ポリイオンの局所静電場を定量評価することにも成功した。

以上のように小林君の論文はクロモホアを共有結合したポリイオンが光誘起電子移動反応システムとして有望であることを示したものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。