



Title	Effect of Sequence Distribution on Electron Transport and Energy Migration Processes in Electro- and Photo-active Copolymers
Author(s)	林, 鶴相
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37063
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

氏名・(本籍)	林	はく	相
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	8914	号
学位授与の日付	平成元年	12月	18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	Effect of Sequence Distribution on Electron Transport and Energy Migration Processes in Electro- and Photo-active Copolymers (電気化学及び光化学的官能基を有する共重合体における電子及びエ ネルギー移動過程に対する連鎖分布の効果)		
論文審査委員	(主査) 教授	蒲池 幹治	
	(副査) 教授	中村 晃 教授	畠田 耕一 助教授 森島洋太郎

論文内容の要旨

天然の光合成系には光子捕集系及び電子伝達系が存在している。これらの系の化学的モデルの構築には目的にかなった分子集合系を設計しなければならない。このような分子集合状態を実現するためには高分子の利用が重要であり、クロモホアやレドックス中心として働く官能基を側鎖置換基として高分子鎖上に集積した高分子の合成は多くの人々によって試みられている。光子捕集系と電子伝達系とは「輸送現象」という点において共通しており、分子設計の立場からは概念的に類似点が多い。即ち、これらの輸送過程が速く起こるためには、官能基間の距離が接近している事が必要であるが、一方あまり接近しすぎると強い電子的相互作用が生じ、輸送に対してのトラップとなってしまう。本研究においては、クロモホアやレドックス中心を側鎖結合した高分子を共重合法によって合成し、これら官能基の高分子鎖上における連鎖配列の効果をしらべた。レドックス中心としてはN-メチルフェノチアジン(MPT)を選び、これを側鎖に有するビニルモノマーを合成し、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸(MAn)などをコモノマーとする種々の共重合体を合成した。これらの共重合体を白金電極上に製膜し、電気化学的方法により電子輸送の速度を見積った。その結果、電子輸送は、コモノマーの種類によらず、連鎖中においてMPT単位が連続的に配列している程、輸送速度が大きく、従って、MAnとの交互共重合体ではランダム共重合体に比べ、著しく輸送速度が遅いことが明らかになった。次に、これらの知見に基づき、クロモホアとして2-ビニルナフタレン(2VN)を選びMAnとの交互共重合体を合成し、光子捕集系のモデルとして、エネルギーマイグレーションをしらべた。2VNの単独及びランダム共重合体では2VN単位の連続配列部分がエキシマーを形成するため、移動中の光励起エネルギーをただちにトラップしてしまう。それに対し、交互共重合体ではエキシマーの形成

を抑制出来るためエネルギーマイグレーションが有効に起こり、光子捕集効果を示すことがわかったが、この効果は、交互共重合体の重合条件に著しく依存することを見い出した。共重合体中に極く僅かに存在する $2VN-2VN$ 二連子がエキシマートラップとして働くためであることをつきとめた。

論文の審査結果の要旨

天然の光合成系では光エネルギーの化学エネルギーへの変換が極めて有効に起こっている。そのような効率よいエネルギー変換には分子集合体が大きな役割を果している。光合成系の化学的なモデルを構築するには、如何に分子集合体を設計するかが鍵となる。このような設計に高分子の側鎖の利用は一つの方向と考えられる。

林鶴相君の研究は高分子鎖を利用した光エネルギーの化学エネルギーへの変換に対し高分子鎖の一次構造とエネルギー移動および電子移動との関連を調べた点に独創性がある。エネルギー移動に関しては、ナフタレンを側鎖にもつ種々の高分子を合成し、蛍光分光法を利用して、一次構造とエネルギー移動効率との関係を調べている。その結果、光に応答するナフタレン基と光応答性のない他の置換基を交互に配列した交互共重合体がエネルギー移動に極めて有効なことを明らかにした。電子移動に関しては、電気化学的に容易に酸化され、空気中で安定なカチオンラジカルを生じるフェノチアジンを側鎖にもつ種々の高分子を合成し、高分子鎖の一次構造と電子移動の関係を調べている。

その結果、電子移動で生じたカチオンラジカルがダイマーを形成できる場合に有効な電子移動が起こることを明らかにした。

以上、林君の研究は、一次構造の異なる種々の高分子を合成し、エネルギー移動や電子移動に対する高分子側鎖の役割を明らかにしたものであり、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。