

Title	Design and Synthesis of Photofunctional Unimolecular Micelles and Their Photochemical and Photophysical Properties
Author(s)	富永, 幸雄
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41911">https://hdl.handle.net/11094/41911</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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	とみ なが ゆき お 富 永 幸 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 5 1 9 5 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Design and Synthesis of Photofunctional Unimolecular Micelles and Their Photochemical and Photophysical Properties (光機能性単一高分子ミセルの合成とその光子捕集及び光電荷分離機能)
論文審査委員	(主査) 教授 森島洋太郎  (副査) 教授 原田 明 教授 上山 憲一 助教授 四方 俊幸

### 論 文 内 容 の 要 旨

疎水性残基を有する両親媒性高分子電解質は、水溶液中で、解離基同士の静電反発と疎水基同士の疎水性会合のバランスで、その形態を大きく変化させる。つまり、解離基含量が多いと、解離基同士の静電反発により、分子は伸びた形態をとる。しかしながら、疎水性残基の含量が多くなると、疎水基同士の疎水性会合が、解離基同士の静電反発を凌駕し、ミセル様のコンパクトな形態をとる。本博士論文では、このような単一の高分子で形成されるミセル構造を利用して、光子捕集及び光電荷分離機能性高分子の分子設計を行った。

#### (1) 光子捕集機能性高分子の分子設計

効率の良い光子捕集系を設計するためには、エネルギードナーとアクセプター間のエネルギー移動を効率的に起こすのみならず、ドナー間のエネルギー移動を連続的に起こす(エネルギーマイグレーション)必要がある。ここで、エネルギー移動の速度は、発色団間の距離に依存する。つまり、発色団を高密度に集積する事が、効率の良い光子捕集系を設計するための一つの条件となる。そこで、疎水性発色団(ナフタレン)を高密度に単一高分子ミセル中に集積した光子捕集機能性高分子を設計し合成した。この高分子は、ナフタレン含量が多くなると、水溶液中で、極めて効率的なナフタレン間の光励起エネルギーのマイグレーションが起こり、系中に微量に存在するエキシマーサイトに約30psの滞在数を持ってトラップされることが分かった。また、本高分子に、微量のエネルギートラップ(ピレン)を共有結合で導入し、ナフタレンからピレンへのエネルギー移動の量子収率を見積もった所1.0で、そのエネルギー移動の速度は、約20psであった。極めて効率的な光子捕集系が設計出来たと考えられる。

#### (2) 光電荷分離機能性高分子の分子設計

有効な電荷分離状態を達成するためには、電荷分離状態からの逆電子移動反応を抑制する事はもちろん geminate ion-pair 状態からの再結合をも抑制しなければならない。電子移動理論によると、反応が非断熱無衝突的に起こるならば、電子移動反応の自由エネルギー変化が、系の再配列エネルギーを越えると、電子移動反応の速度は減少する(「逆転領域」)。このような「逆転領域」で、逆反応を行わせ、「正常領域」で、正方向の電子移動反応を行わせれば、有効な電荷分離状態が達成出来ると考えられる。この考えを基に、反応中心(ドナー)を単一高分子ミセル中に封じ込める(個室化)ことにより、系外に加えたアクセプター分子との直接的な接触を妨げ、電子移動反応が、無衝突的に起こるように分子設計を行った。つまり、光化学的に不活性な疎水基から成る、単一高分子ミセルに、3元共重合法で少量のドナー(ピレン)を導入し、ピレンを疎水基のクラスター中に封じ込め、系外にアクセプター(メチルピ

オロゲン)を加える光電荷分離系を設計した。そして、単一高分子ミセルを形成する疎水性残基を種々変換した高分子を合成し、疎水性残基の構造と電子移動反応の関係を系統的に調べた。

### 論文審査の結果の要旨

富永君は両親媒性高分子電解質が水溶液中で自己組織化して形成する単一高分子ミセル中に光機能性原子団を固定することにより、極めて高効率な光子捕集系並びに光誘起電荷分離反応系の構築に成功した。さらに、単一高分子ミセル構造のコンピューターモデリングにより、これらの特異的な光物理化学現象の妥当性を示した。この成果は高分子機能研究に大きく寄与するものであり、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。