

氏名	むら かね ただ ひろ 村 形 忠 弘
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	分子集合体系における光誘起電子移動反応及び励起 エネルギー移動
指導教官	東北大学教授 松田 実
論文審査委員	東北大学教授 松田 実 東北大学教授 天野 晃 東北大学教授 小林 四郎

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

分子が一定のパターンに基づいて集合体を形成したものは分子集合体と呼ばれ、それらには個々の分子では見られない新しい機能が備わっている場合が多い。特に親水性基と疎水性の長鎖炭化水素鎖から成る両親媒性分子から構成された分子集合体はその構造あるいは機能の面で多くのバリエーションがあり、最近特に注目され、また機能性材料等への応用も期待されている。両親媒性分子から成る分子集合体の中で最も基本的な構造も持つものはミセルと累積膜である。ミセルは水中で両親媒性分子が疎水性相互作用により会合したもので通常は直径数 $\text{\AA}$ の球状構造を持つ集合体である。累積膜は水面上に展開された単分子膜を固体基板上に一層毎移し取り積み重ねていった層状組織体であり一層当りの厚さが 20 数 $\text{\AA}$ の超薄膜である。このような分子集合体内に基質を取り込ませることにより均一溶液系では不可能である反応の制御が可能となることが見い出されてきた。

本研究では光情報変換という観点より、ミセル及び累積膜内に発色団を導入し、光物理過程の中で最も基本的かつ重要である光誘起電子移動反応、励起エネルギー移動等の検討を行った。また、累積膜の場合には比較的任意にその構造を変えることができると考えられ、この理由より従来とは異なった形での膜内への発色団の導入方法を検討することも目的とした。

## 第2章 ミセル及び累積膜内での励起ルテニウム錯体からの光誘起電子移動 反応

本章では光増感剤であるルテニウム錯体を累積膜及びミセル内に取り込ませ、ルテニウム錯体からの光誘起電子移動反応について検討を行った。累積膜の系では疎水性のルテニウム錯体を用い、この錯体をまず単分子膜内に分散させる手法の検討を行った。ルテニウム錯体はステアリン酸のような長鎖脂肪酸の単分子膜内に分子分散することが示された。また、分散性に対する水相の pH、温度の影響あるいは他の単分子膜、例えば長鎖アルコール、アミド等への分散性との比較よりルテニウム錯体は長鎖脂肪酸とイオン対を形成することによって分散しているものと考えられる。現在まで単分子膜内への色素分子の分散にはそれ自身単分子膜形成能のある両親媒性色素を用いて行われてきたが、ここで得られた膜は長鎖脂肪酸を2次元溶媒とし疎水性色素を可溶化させた型の膜として理解される。この単分子膜はLB法によりY膜として累積される。累積膜については膜構造及び分光学的性質についての検討を行った。発光の減衰を追うとY膜構造に基づく三重項-三重項消滅が見られた。この累積膜内に電子アクセプターであるビオローゲンあるいはピリジニウム塩を存在させることにより、ルテニウム錯体からの光誘起電子移動反応の検討を行った。ビオローゲンをアクセプターとして用いた場合の電子移動半径（励起状態のルテニウム錯体の半数がビオローゲンに電子を渡す半径）は17~18 Å程度と求った。また、ピリジニウム塩をアクセプターとして用いて、電子移動効率に対するアクセプター側の準位の影響を実験的に示した。ルテニウム錯体からの発光の減衰を追い電子移動過程の時間依存性を見ると、この過程がダイナミックな過程であり、しかも非指数関数的な過程であることがわかる。固体内の電子移動であるため励起寿命内における物質拡散は考えられず、これは電子トンネル過程における距離の影響が現われているものと考えられる。

累積膜内での電子移動との比較のために、ミセル内での光誘起電子移動反応の検討を行った。アニオン性の SDS ミセルにルテニウム錯体とアクセプターを可溶化させ、ルテニウム錯体からの発光の減衰を速度解析することにより、ミセル1個内での電子移動速度定数を求めた。アクセプターとしてビオローゲンをういビオローゲンのアルキル鎖をメチル基からヘキシル基まで変化させると電子移動速度定数は大きく変化した。このときビオローゲンの酸化還元電位に変化はなくミセル内での電子移動は、これが非常にコンパクトな集合体であるにもかかわらずトンネル過程によるものではなく拡散過程によるものであることが示された。また、この効果は均一溶液中では見られず、ミセル系に特有のものであることがわかる。電子移動速度定数よりミセル表面域での両者の拡散係数を算出するとビオローゲンのアルキル鎖の疎水性パラメータに対して良い相関関係が得られた。ビオローゲンのような2価の電荷を持ちミセルへの会合が強いアクセプターに対し、電荷が1価でミセルへの会合が弱いと考えられるピリジニウム塩を用いて電子移動反応を行うとルテニウム錯体からの発光の減衰はビオローゲンの場合とかなり異なる形となる。また、ピリジニウム塩の酸化還元電位を変えない形で電荷を2価にするとビオローゲンの場合と同様の発光の減衰が見られた。一価のピリジニウム塩とビオローゲンの比較よりミセル内での電子移動速度定数に対する基質の可溶化位置の影響が示された。酸化還元電位の異なる2価のピリジニウム塩を用いて電子移動反応に対

する酸化還元電位の影響を調べると均一溶液系で見られる Rehm-Weller の式に類似した関係が得られた。ミセル内での電子移動速度定数の酸化還元電位に対する依存性とビオローゲンに見られるアルキル鎖長の影響を比較すると、このアルキル鎖長の影響がかなり大きなものであることがわかる。

### 第 3 章 累積膜内でのエキシマー形成

発色団が高濃度で存在する場合発色団本来の発光の他に長波長側にブロードな発光が現われる。これはエキシマー発光と呼ばれ励起 2 量体からの発光である。エキシマー形成は励起エネルギーのトラップ過程であり、累積膜のような集合体内に発色団を高濃度で存在させた場合この過程がどの程度起こり得るかは興味もたれる。本章ではピレン基を有する両親媒性の色素をステアリン酸の累積膜内に分散し、累積膜内でのエキシマー形成を検討した。ピレン基のエキシマー形成効率（エキシマー発光強度とモノマー発光強度の比）を累積膜とキャスト膜とで比較すると累積膜でかなり高いエキシマー形成効率を得られた。累積膜内ではピレン基の配向によりエキシマー形成サイトの数及びエキシマー形成サイトへの励起エネルギー移動効率がキャスト膜より高いためであると考えられる。エキシマー形成効率の温度依存性を調べるとある温度でエキシマー形成効率の急激な減少が見られた。この変化の原因を調べるために累積膜の X 線解析及び発光の寿命解析を行った。その結果エキシマー形成効率の急激な減少は膜の層状構造の乱れによるものと結論づけられた。また逆にエキシマー形成効率の変化を見ることが累積膜の熱安定性等を調べる有効な方法になることが示唆された。

### 第 4 章 高分子-長鎖脂肪酸混合累積膜内における励起エネルギー移動及び光誘起電子移動反応

累積膜内に発色団を分散させるには発色団を有する両親媒性の色素を合成し、これを長鎖脂肪酸等の成膜分子と混合して累積させる方法が現在までとられてきた。本章では側鎖に発色団を有する高分子を用いて、これを長鎖脂肪酸と混合することにより膜内に発色団を分散させることが可能であることを見出し、この膜の構造、発色団の分散性の検討、励起エネルギー移動、光誘起電子移動反応等の光物理過程の通常両親媒性色素を分散した膜との比較を行いこの型の累積膜の評価を行った。用いた高分子はナフチル基、カルバゾイル基を持つビニル系の高分子と、フマル酸ジエチルとの共重合体である。フマル酸ジエチルとの共重合体では親水性のエステル基が存在するために、ビニル系の高分子とはかなり異なる界面化学的性質を示した。ビニル系の高分子とステアリン酸の混合単分子膜の表面圧-面積曲線に対する膜の組成、高分子の分子量の影響を調べることにより、これらの高分子は膜内で単純なランダムコイルで存在しているわけではなく、高分子鎖が膜面内に拡がった構造で存在していることが明らかになった。この型の累積膜についてはさらに累積能力、X 線解析による累積膜の膜構造等の検討を行った。フマル酸ジエチルとの共重合体では親水性のエステル基が存在するためにこの高分子のみで主鎖を水面上に横たえた形の単分子膜が形成されることがわかった。これらの高分子はステアリン酸等と混合することにより LB 法を用いて累積するこ

とが可能であるが、その場合高分子相とステアリン酸相とに相分離が起きていることがわかった。

これらの高分子と長鎖脂肪酸の混合累積膜を用い励起エネルギー移動，光誘起電子移動反応の検討を行った。励起エネルギー移動はナフタレン環を持つ高分子をエネルギードナーとし，アントラセン環を持つアミド系の膜物質をアクセプターとして，ナフタレン環を励起した場合のアントラセンから発光強度を用いて検討した。また，ナフタレン環を持つアミド系の膜物質を用いて低分子系との比較を行った。同一層内における励起エネルギー移動は高分子を用いた系においても見られたが，効率は低分子系と比較してかなり低いことがわかった。

光誘起電子移動反応についてはカルバゾール環を持つ高分子をドナーとし，ビオローゲンをアクセプターとして検討した。同一層内での電子移動を調べるとフマル酸ジエチルとの共重合体では見かけ上低分子系に匹敵する効率的な電子移動が見られた。

## 第 5 章 総 括

本章では，本研究で得られた結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

分子集合体の1つであるLangmuir-Blodgett (LB) 膜は両親媒性の長鎖脂肪酸が分子レベルで規則性をもって配列している固体の超薄膜であるが、これに機能を持たせる場合には化学反応の場としての研究が不可欠である。本研究はLB膜中での電子移動及びエネルギー移動をスペクトル的及び反応速度論的に詳細に検討し、緩やかな構造の分子集合体であるミセルの中での反応も行い、反応場としてのこれら分子集合体の特徴を明らかにしたもので全編5章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は、ステアリン酸のBa塩 (StBa) のLB膜中のルテニウム錯体 ( $\text{RuL}_3$ ) からビオローゲン ( $\text{RV}^{2+}$ ) への光誘起電子移動をドデシル硫酸ナトリウム (SDS) のミセル中の結果と比較して述べたもので、芳香族系の  $\text{RuL}_3$  を用いた場合でもLB膜物質のStBaとイオン対を形成する条件を選ぶとよく分散すること、電子移動は  $\text{RuL}_3$  から長鎖アルキル鎖を有する  $\text{RV}^{2+}$  へ電子のトンネリングによって移動すること、また、反応場がSDSミセルの場合はミセル表面上で  $\text{RuL}_3$  と  $\text{RV}^{2+}$  の拡散により電子移動が起きることなどを見出し、均一溶液系での結果も併せて、電子移動における反応場の影響を明らかにしている。これらは優れた成果である。

第3章では、StBaのLB膜の熱安定性についてピレン基を有するドデカン酸 (PDA) のエキシマーの形成率を尺度に用い、キャスト膜中の結果と比較して、定量的に考察している。エキシマー形成率はLB膜中のPDA濃度と関係なく  $50^\circ\text{C}$  を超えると急激に低下しLB膜の熱安定性がこの温度付近で急激に変化したことになるが、このことはX線解析による膜構造の温度変化と完全に一致している。この結果はLB膜の熱安定性を定量化し得る1つの実験法を提案したもので、貴重である。

第4章では、発色団基を置換基にもつビニル系高分子がStBaと混合すればLB膜として累積が可能であることを見出し、高分子のLB膜内での分散状態を置換基の構造との関係で検討し、アントラセン環を有する長鎖脂肪酸へのエネルギー移動を研究している。これらは新しい型の機能性LB膜を示唆する有用な知見である。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、反応場としてのLB膜の特徴に着目して電子移動とエネルギー移動の研究を行い、機能材料としてのLB膜のデザインを示唆したもので、有機工業化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。