

氏 名	ほそ 細 水 康 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2945 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Photoactive Molecular Assemblies for Solar Energy Conversion (太陽エネルギー変換を目指した光機能性分子の集積化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 今 堀 博 教 授 田 中 一 義 教 授 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

高効率の光エネルギー変換デバイスを構築する上で、光機能性分子集合体の構造と光物性の関係を明らかにすることは極めて重要である。本論文において、申請者はその関係を明らかにするため、多様な戦略で光機能性分子集合体を作製している。そして集合体中における構造と光物性の相関について検討した結果を述べている。

第一章ではスルホ基を持つポルフィリンに疎水鎖を初めて導入し、塩酸溶液中での会合挙動について系統的に検討している。申請者は疎水性の大きいアルコキシ基を導入することで疎水性相互作用を利用し、より選択的なJ会合体の形成を行っている。具体的には、メチレン鎖長が異なるアルコキシ基を持つ両親媒性ポルフィリンを合成している。そして、これらのポルフィリンの塩酸溶液中での会合挙動を検討するため、各種スペクトル、動的光散乱、原子間力顕微鏡測定を行っている。その結果、適切な鎖長のアルコキシ基を導入することで選択的なポルフィリンJ会合体形成が可能であることを見いだしている。

第二章においては、ポルフィリン自己組織化単分子膜 (SAMs) を酸化インジウム-スズ電極 (ITO) 上に作製している。紫外-可視吸収スペクトル、発光スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーからITO基板上のSAMs中でポルフィリンは高密度に充填されていることを述べている。またSAMs中では、ポルフィリン周囲の立体障害の大きさとポルフィリン分子間の相互作用を制御できることを明らかにしている。一方、光電気化学測定の結果、ポルフィリン中心周りのかさ高さが光電気化学的特性に与える影響は小さいことを見いだしている。SAMsの蛍光寿命および蛍光異方性減衰の時定数からポルフィリンSAMs中では高速のエネルギーマイグレーションが起きているを示している。以上の結果から、シアノ光合成細菌の光化学系Iのように、SAMs中では比較的規則的にポルフィリンが2次元状に配列しているために、励起状態の失活が抑制されると結論している。

第三章では、さらにドナー (ポルフィリン)・アクセプター (C_{60}) 連結分子のSAMsをITO電極上に作製し、比較的高い光電変換特性を達成することに成功している。溶液中と同様にITO基板上のSAMs中においても、ポルフィリンから C_{60} への高効率の電子移動が起こることが見いだしている。これらの結果は、自己組織化単分子膜を用いた光電変換系の構築において重要な知見を与えると考えられる。

第四章においては、光機能性分子の空間配置を制御するために世代数の異なる dendritic 末端にフラーレンを導入することを行っている。Bingel反応によって官能基化したフラーレン誘導体をビルディングブロックにして、コンバージェント法により第1世代から第5世代までの dendritic 分子を合成している。dendritic 分子の合成の各段階における収率は約80%と比較的高い。合成によって得られたフラーレン dendritic 分子の溶解性は非常に高く、各種スペクトロスコピーによって同定を行うことに成功している。

第五章においては第四章で得られたフラーレン dendritic 分子の構造を質量分析法により同定している。イオン化に比較的に緩やかな方法であるEI法を用いることで、大きな分子量を有するフラーレン dendritic 分子の精密な分子量決定に成功して

いる。

第六章においては、フラレン dendrimer の光物性、会合体構造、光電気化学特性について述べている。特に第四章で合成した dendrimer を用いて、諸物性に対する dendrimer の世代数の効果を系統的に検討している。まず、溶液中において dendrimer の世代数が増加すると、励起 3 重項状態の寿命は減少するが、溶存酸素による消光は抑制されるという特異な光化学挙動を見いだしている。次に混合溶媒中での会合挙動について動的光散乱・各種顕微鏡測定により検討している。その結果、フラレン dendrimer の世代数が上昇するに従って会合体の大きさが小さくなることを見いだしている。一方、泳動電着法を用いて混合溶媒中での会合体を電極上に組織化した場合には、世代数上昇に伴う光電変換特性の大幅な向上が観測されている。dendrimer 分子間での相互作用が世代数上昇に伴って増大し、より緻密な構造となることで、フラレン間距離が短くなり、電子伝達が容易になったことが原因であると考えられる。このように dendrimer の特異な 3 次元構造が、中間の会合体構造および電極上の膜構造に大きな影響を与え、結果として光電変換特性を決めていることを明らかにしている。従って、本研究は dendrimer 骨格を用いた光機能性分子の組織化に関して基礎的な知見を与えるものである。

最終章は、本論文のまとめであり、各章の結論を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光機能性分子集合体の構造と光物性の相関について述べたものである。ポルフィリンおよびフラレン分子集合体の光電変換系への適用を目指して行った研究の成果は以下の通りである。

1. スルホ基を持つポルフィリンにアルコキシ基を導入することで両親媒性を付与すると、酸性溶液におけるポルフィリン間の相互作用を制御することが可能である。特に適切な鎖長のアルコキシ基を導入することで、構造が均一な J 会合体を得ることに成功した。
2. 透明電極上のポルフィリン自己組織化単分子膜において、発色団間での相互作用は分子周囲の立体障害の大きさに依存するが、発色団分子周囲の立体障害の大きさが光物性に与える影響はほとんどないことがわかった。さらにフラレンを導入した自己組織化単分子膜で良好な光電変換特性を発現することに成功した。
3. 樹状構造を有する dendrimer 末端にフラレンを導入することで、溶媒混合中での会合体構造、光物性、および光電気化学的特性を制御できることを初めて明らかにした。特に、dendrimer の世代数が増加するに従って会合体の大きさが減少するが、光電変換特性は向上することを見いだした。

以上、本論文は、光機能性分子集合体の構造と光物性の相関およびそれらの光電変換系への適用に関して述べており、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。