

論文審査の結果の要旨

氏名 MUSTAFAR SUZALIZA (ムスタファール スザリザ)

本論文では、電解重合法と錯形成法という2種の手法による新規一次元ポルフィリンワイヤーの合成と光機能性について記述した。論文は4章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はビス(アニリン)誘導体の電解重合によるアゾベンゼン架橋亜鉛ポルフィリンワイヤーの合成、キャラクタリゼーションと光機能、第3章はビス(ジピリン)誘導体と亜鉛イオンとの錯形成法によるビス(ジピリナト)亜鉛架橋亜鉛ポルフィリンワイヤーの合成キャラクタリゼーションと光機能、第4章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、研究の背景と目的について述べている。ポルフィリンはユニークな 18π 電子系からなる平面分子であり、卓越した光機能などをもつことから、これまで合成から基礎物性、応用にいたるまで、様々な研究が行われてきた。本研究の背景として、ポルフィリンの種類と性質、代表的な合成法、ジピリンとのハイブリッド体、電子材料および医学的な応用について概説し、固体上へのポルフィリンの固定化に関して、ポリポルフィリンポリマー、電気化学的重合、自己組織化、および逐次的表面修飾についての既存の研究を解説した。その上で本研究の目的が、電子移動が迅速に起こる π 共役系で連結したポルフィリンの一次元ワイヤーの作製と光電変換機能の探求であることを示した。

第2章では電気化学的重合反応により合成される新規アゾベンゼン架橋亜鉛ポルフィリンワイヤーについて述べている。電気化学的重合反応の出発原料である5,15-di(4-aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrinatozinc(II)は対応するピロールとアルデヒドから数段階で合成した。作用電極としてグラッシーカーボン(GC)、インジウムスズ感化物(ITO)、ならびに酸化スズ(SnO_2)を用い、 $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ 中での $-0.7\text{ V}\sim+0.8\text{ V vs Ag/Ag}^+$ の電位掃引を繰り返すと、いずれの電極基板においても電気化学的に活性な重合膜が電極表面をほぼ均一に被覆した。掃引回数とともに重合膜の酸化還元電流は直線的に増大し、原子間力顕微鏡(AFM)で測定した膜厚や光吸収スペクトルの吸光度の掃引速度依存性の結果とほぼ一致した。アゾベンゼン架橋構造については、ラマンスペクトルによって、化学構造の同定を行い、元素比についてはXPSにより評価した。以上の結果をもとに電解重合反応機構について考察した。

アゾベンゼン架橋亜鉛ポルフィリンワイヤーの光機能として、ITOに被覆した電解重合膜について、犠牲試薬としてトリエタノールアミンを含む $\text{Bu}_4\text{NClO}_4\text{-MeCN}$ 中での光電流を電位および照射光波長を変えて測定した。その結果、ほぼ亜鉛ポルフィリンワイヤーの吸収スペクトルに類したアクションスペクトルをもつ光電流が観測され、亜鉛ポルフィリンワイヤーが光電変換特性を有することが確認された。

第3章では錯形成反応により合成される新規ビス(ジピリナト)亜鉛架橋亜鉛ポルフィリ

ンワイヤーについて述べている錯形成反応の出発原料である 5,15-bis(3,5-dioctyloxyphenyl)-10,20-bis(dipyrrin)porphyrinatozinc(II)は対応するピロールとアルデヒドから数段階で合成した。このポルフィリンを有するビス（ジピリン）配位子のクロロホルム溶液と酢酸亜鉛のメタノール溶液を混合することにより重合反応を進行させ、ポルフィリンワイヤーを合成した。超音波処理によってワイヤーが分散した溶液をつくり、HOPG 基板に塗布して AFM 観察を行ったところ、マイクロメートルの長さを持つ単一ワイヤーの存在が確認された。また、亜鉛ポルフィリンワイヤーの分散溶液を SnO₂ 電極に塗布して乾燥させて被覆電極をつくり、犠牲試薬としてトリエタノールアミンを含む硫酸ナトリウム水溶液中で光電変換特性を測定したところ、亜鉛ポルフィリンとビス（ジピリナト）亜鉛の両部位の光吸収波長と対応した光電流のアクションスペクトルが得られ、ビス（ジピリナト）亜鉛架橋亜鉛ポルフィリンワイヤーが、広い波長領域で光電変換を起こす特性を有することが確認された。

第4章では以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文では、電子移動が迅速に起こる π 共役系で連結したポルフィリンの一次元ワイヤーについて2種の方法で新規構造体を作製し、それらの光電変換機能を明らかにした。本博士論文において新規に合成された一次元ポルフィリンワイヤーは、ナノサイエンス、電気化学、光化学、エネルギー科学分野に貢献をするものと期待される。なお、本論文第2章は Kuo-Hui Wu、豊田良順、高田健司、前田啓明、宮地麻里子、坂本良太、西原 寛との共同研究、第3章は豊田良順、八木俊樹、坂本良太、西原 寛との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。