

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 吳 飛 鵬

本論文は、ナノメートルスケールで構造制御されたポルフィリン多量体分子系の電気化学的構築法と、得られた多量体分子系の電子物性を、機能素子構築の観点から纏めたものである。

分子を利用する次世代電子材料を実現するための基礎として、電子移動機能や磁氣的機能を発現するナノ構造分子系の構築は、重要な研究課題となっている。大きな π 共役系をもつポルフィリンは、周期表にある全ての金属元素と錯体を形成することができ、電子移動機能や磁氣的機能を担う分子となりうることから、これまでに多数の研究がなされてきた。しかしながら、ポルフィリンのように大きな π 共役系を持つ分子の多量体は、優れた機能が期待されるものの不溶不融の低加工性物質となるため、従来そのナノ構造構築ならびに材料化が困難であった。本論文では、これらのポルフィリンを含む多量体分子系に秩序配列構造を付与する方法として、重合前駆体となるポルフィリン誘導体の合成とその電気化学反応による多量体の構築を検討している。本方法では、ポルフィリン多量体分子系が直接金属電極上に構築でき、また、電極の構造設計によりマイクロデバイスも作成できると期待される。さらに、異なる物性をもつ分子を段階的に電極上に積層することも期待できる。本論文は、これらの手法が、実際にポルフィリン多量体分子系の材料化に有効であり、電子移動や磁性による機能発現に適したナノメートルスケールの構造構築を可能とするものであることを実証したもので、全5章からなる。

第1章は、序論であり、本研究の背景と目的ならびに本研究で取り上げたポルフィリンの特徴を述べている。

第2章では、光電変換機能に着目し、電子供与体と電子受容体が1次元配列構造をとる多量体分子系を電気化学的に構築し、光誘起電子移動に基づく機能発現を検討している。具体的には、電子受容性ポルフィリンの軸方向に、電子供与性かつ酸化重合性置換基であるオリゴチオフェンを結合した分子を合成し、これを電解酸化することで1次元配列をとる新規な高分子を合成し、その光導電性を明らかにしている。これは、ポルフィリンの光励起により、オリゴチオフェンからポルフィリンに光誘起電子移動が起こり電荷が効果的に生成することによるもので、1次元配列構造が有効に機能することを示すものである。次に、この1次元ポルフィリン高分子を電荷発生層としポリチオフェンをホール輸送層とする積層素子を構築し、暗時には整流特性が現れ、光照射下では電荷増大により電流値が数倍から数千倍になるとともに光起電力も発生することを明らかにしている。さらに、この積層素子構築法を応用し、直径5 μm の

細孔をもつ高分子フィルム中に、全て有機分子からなるマイクロ光応答チップを作成することにも成功している。

第3章では、ポルフィリンの4つのメソ位にそれぞれオリゴチオフェンをもつ分子の電解酸化重合で、ポルフィリンが2次元的に配列した高分子を合成し、その電子物性を検討している。これらのポルフィリン高分子は、配位金属により分子軌道のエネルギーレベルの制御が可能で、異種のポルフィリン高分子間には、エネルギーレベルにギャップをもつ接合面をつくることができる。具体的には、電子供与性の亜鉛ポルフィリン錯体と電子受容性のパラジウムポルフィリン錯体を電気化学反応により高分子化して積層することで、高分子の接合界面に生じるエネルギーレベルのギャップに由来する整流素子が構築できることを明らかにしている。

第4章では、磁氣的機能に着目し、メソ位直結型ポルフィリンπラジカル高分子の電気化学的構築とそのスピン間相互作用を述べている。まず、ビスフェニルポルフィリンの電解酸化により得られるポルフィリン高分子が、ポルフィリン環のメソ位でカップリングした分子量1万をこえる重合体であることを明らかにしている。次に、このメソ位直結型ポルフィリン高分子の隣接するポルフィリン環をπラジカルにした場合のスピン間相互作用を調べるため、メソ位直結型ポルフィリンダイマー亜鉛錯体とそのπラジカルを合成し、その物性を検討している。一般に、テトラフェニルポルフィリン錯体の最高被占軌道の電子密度は、メソ位炭素上において最も高いことが知られている。これらがπラジカルになった場合、ポルフィリン環が直交配向構造を保てば、そのπラジカルスピン間の交換相互作用により三重項が観察されると期待される。本研究では実際にπラジカルESRスペクトルとその温度変化から、熱励起三重項状態の存在をポルフィリン多量体として初めて観測している。この結果は、メソ位直結型ポルフィリン高分子のポリラジカルが、磁氣的機能発現に適していることを示すものである。

第5章では、本研究についての総括を述べている。本研究では、重合前駆体となる特殊なポルフィリンの合成とその電気化学反応とを組み合わせた新しい手法により、電子移動や磁性による機能発現が可能なナノ配列構造をもつ多量体分子系の材料化が可能であることを明らかにした。この結果は、ポルフィリン分子材料の構築と機能化に一つの新しい方法論を開拓したものと認められる。

よって本研究は、博士（学術）の学位論文としてふさわしいものであると審査委員会は認め、合格と判定した。