

論文審査の結果の要旨

氏名 門 毅

本論文は6章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は実験、第3章はビフェロセンジチオールとジスルフィドの合成と自己集合単分子膜 (SAM) の電気化学挙動、第4章はフェロセニルアゾフェノール (FAP) の光化学反応、第5章は8-(4-フェロセニルアゾフェノキシ)オクタンチオール (FAPT) SAMの光応答、第6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記す。

第1章では研究の背景として、ナノ材料の創製に用いられている自己集合単分子膜 (SAM) についてのこれまでの研究を総括し、本研究の目的はこの方法を利用して、電気および光信号に敏感に応答するビフェロセンとフェニルアゾフェロセン誘導体から光化学的および電気化学的機能性を有する超薄膜を構築することであると述べている。

第2章では、新規化合物の合成と同定、各 SAM および化学修飾金クラスターの作製、電気化学や光化学の実験について記している。

第3章では、ユニークな二段階電子移動メディエーターであるビフェロセン (Bfc) に焦点をあて、二つの新規 Bfc 誘導体、Bfc'S₂ と Bfc'(SH)₂ を用いた SAM を金表面に構築し、SAM の構造と酸化還元挙動の検討、および Bfc'(SH)₂ SAM 上に金クラスター単層膜作製を行った研究を記述している。どちらの SAM もほぼ同じ電位で二段の可逆なレドックス応答をするが、酸化波と還元波のピーク電位差、レドックス挙動の繰り返し安定性、Bfc サイト表面被覆率は著しく異なっている。これらの結果を総合し、Bfc'(SH)₂ SAM ではアルキルチオール鎖1本で金基板と結合しているのに対して、Bfc'S₂ SAM の場合は二本のアルキルチオール鎖で金基板に固定されていることを明らかにしている。さらに Bfc'(SH)₂ SAM ではフリーのチオール基が存在するので、それをリンカーとして単電子デバイス材料となり得る金クラスターを金電極表面に固定することに成功し、STM および電気化学測定により SAM 上の金ナノ粒子配列を実証している。

第4章では、可逆な cis-trans 光異性化を示すアゾベンゼンと類似構造でレドックス錯体部位をもつ FAP の光化学反応を解析している。FAP の X 線結晶構造解析より、シクロペンタジエニル (Cp) 環、アゾ基、フェニル基の非平面配置、N 原子と隣接分子の水酸基の H 原子との間の水素結合の形成を示している。アセトニトリル中で trans-FAP は、340nm および 520nm にそれぞれアゾ基の $\pi-\pi^*$

遷移と Fe(II) から配位子 Cp-N=N-Ph への $d-\pi^*$ 遷移 (MLCT) による強い吸収帯をもち、窒素下、乾燥アセトニトリル中で MLCT 帯を光励起したとき、cis 体の $n-\pi^*$ 遷移に帰属される新しい吸収帯が 370nm 付近に現れることを見いだしている。一方、非脱水アセトニトリル中での光反応は違ったスペクトル変化を示し、異なる光化学反応の存在を示唆している。この溶液から新化合物を単離し、その構造を同定した結果に基づき、光異性化で生じた cis-FAP は痕跡量の水と反応して Fe(II) 部位が脱離する反応機構を提案している。

第 5 章では、新規合成した FAPT の SAM と FAPT/オクタンチオール混合 SAM を調製し、その光反応について解析した研究を述べている。窒素下での SAM の光応答は乾燥アセトニトリル中と同様の変化を示し、緑色光照射によって出現した 315 nm の新しいピークが大きくなることから、cis 体への異性化であると考察している。一方 FAPT/オクタンチオール混合 SAM の Bu_4NClO_4 エタノール溶液中の電気化学応答は、光照射によるフェロセン/フェロセニウム酸化還元対のピークの減少を示したことから、エタノール(あるいは水)の存在で、第 4 章で示したのと同様な光照射とプロトンの付加による FAPT の変化が起り、Fe(II) イオン脱離により酸化還元電流が減少したと考察している。

第 6 章では結論として、本研究結果の、機能分子界面の化学における位置付けを行い、分子エレクトロニクスへの展望を述べている。

以上、本論文は、論文提出者が新規合成したレドックス、光機能性錯体ならびにそれらを用いて作製した自己集合単分子の構造および物性、光化学反応性について様々な手法で解析することにより興味深い挙動を見だし、機能界面化学、錯体化学の開発研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第 2-5 章は西原 寛、久保謙哉、栗原正人との共同研究であり、一部は既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および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と認める。