

# 論文審査の結果の要旨

氏名 金井塚 勝彦

本論文は5章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は1次元遷移金属錯体ポリマーの界面ボトムアップ合成、第3章は錯体ポリマー鎖の電子移動機構、第4章は錯体ポリマー鎖の電子輸送能、第5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、これまでの電気活性分子薄膜作製法を紹介し、それらと比較して今回著者らが提案する界面逐次錯形成合成法の利点について議論した後、新分子薄膜作製法によって実現される一分子鎖内電子移動、電子輸送の研究の目的を述べている。

第2章では、ビス(テルピリジン)金属錯体ポリマーの界面ボトムアップ合成とその電気化学的および分光化学的キャラクタリゼーションならびに走査型電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡観察の結果を述べている。まず合成としては以下の方法を確立した。金電極を(tpy-AB-S)<sub>2</sub> (tpy: terpyridine, AB: azobenzene)溶液に浸漬して tpy-AB-S の自己組織化単分子膜を作製した後、Fe(II)イオンの水溶液に浸漬し、次に tpy-AB-tpy 架橋配位子溶液に浸漬する。さらに、Fe(II)イオン、架橋配位子の溶液に交互に浸漬することによって鉄錯体の逐次多層化による[nFe]膜の作製を実現した。一方、コバルト錯体ではCo(II)イオンを用い、電気化学的なCo(III)への酸化過程を加えることで、多層化に成功した。電気化学的および分光化学的測定から求めた錯体被覆量から、電極上で錯体が密に配列していることが推察でき、また電極浸漬サイクル数の増加に伴う電流量および光学吸収の増加から定量的な逐次錯形成が示された。

第3章では錯体分子鎖の電子移動メカニズムの解明について記述している。従来のアモルファスレドックス多層膜では、電流-時間曲線をクロノアンペロメトリー(CA)法により測定し、“見かけの電荷の拡散係数”を仮定することでCottrell式から膜中の電子移動速度を求められてきた。一方、本研究で作製した規則配列集積体、[nFe]のFe(III)/Fe(II)および[nCo]のCo(II)/Co(I)のCAにおいて初期時間に一定電流が観測され、その後、早い減衰挙動が観測され、Cottrell式で解析できなかった。そこで、新たな電子移動機構として、分子鎖内のみの電子移動を仮定し、電極と一層目の電子移動速度定数を  $k_1(\text{s}^{-1})$ 、錯体間の自己交換反応速度定数を  $k_2(\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$  として順次電子が移動するモデルを提案した。シミュレーションの結果、このモデルと実験値と良く一致することを示した。

第4章では錯体分子鎖の電子輸送能の算出について記述している。スペーサーを介して電子がAからBへと移動するとき、電子移動速度は式 $[k_{\text{app}} = k_0 \exp(-\beta x)]$ で記述することができる。ここで  $x(\text{\AA})$  はAB間の距離、 $\beta(\text{\AA}^{-1})$  はスペーサーに固有なパラメータであり  $\beta$  値が小さいスペーサーほど長距離電子輸送が可能である。これまでの報告例では、 $\beta$  値はアルキル鎖:  $1.0 \text{\AA}^{-1}$ 、DNA:  $0.2-0.9 \text{\AA}^{-1}$ 、 $\pi$ 共役鎖:  $0.2-0.6 \text{\AA}^{-1}$  である。本研究では、鉄錯

体の数を 1, 2, 3・・・と変化させて電極上に固定し、その外側にコバルト錯体 1 個を連結させ、コバルト錯体のみのレドックスの電子移動速度定数と電極からの距離のプロットから、内側に連結した鉄錯体連結体の $\beta$ 値を計測できる。この方法で鉄錯体連結体、コバルト錯体連結体の $\beta$ 値を算出したところそれぞれ  $0.012 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $0.0025 \text{ \AA}^{-1}$ と見積もられた。これらの値は従来報告されてきた値より遥かに小さく、1次元 $\pi$ 共役錯体連結体が長距離電子輸送スペーサーであることを示唆された。更に本結果の理由について考察した。

第5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。また Appendix として、上記以外の研究結果として Ru 錯体ポリマー合成の試み、Co 錯体ポリマー鎖の光異性化挙動についても言及している。

以上、本論文は、今回、界面ポテンシャル場の制御された精巧な 1次元共役界面錯体集積体の作製と、それらの電子移動、電子輸送に関する新規な結果を詳細に記述しており、錯体化学、電気化学、界面科学、材料科学の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 2-4 章は西原 寛、村田昌樹、西森慶彦、森 一郎、益田秀樹、西尾和之氏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。