

## 論文審査の結果の要旨

氏名 一木 孝彦

本論文は五章から構成されており、種々のフラーレン誘導体の光電気化学的特性と光電流発生システムへの応用について論じている。

第一章では、研究背景として、分子デバイスにおけるフラーレンの重要性とその特徴的な物性、および、実際に光電流発生システムへと応用するにあたって生じる問題点について述べられている。フラーレンの有用な特性を物理化学的観点から概説し、課題を分析して解決策を述べ、本研究の意義を明確にしている。

第二章では、[60]フラーレン誘導体と[70]フラーレン誘導体の混合分子膜を用いた光電流スイッチについて述べられている。[60]フラーレンと[70]フラーレンの吸収波長の違いを利用した特徴的な分子デバイスの構築に成功している。また従来、混合分子膜を作成する上で、異種分子間の接触による励起状態の失活が機能発現の妨げとなってきたことに対し、本研究では、フラーレン誘導体に複数の剛直なスペーサーを空間的に周囲にはり出すように導入することで、活性中心であるフラーレン同士の接触を抑制し、効率的な光電流スイッチを達成している。

第三章では、フラーレン十重付加反応によって合成したフェロセニル基を有するフラーレン誘導体の光電気化学的特性と、その分子膜の性質について述べられている。複数の電子ドナーを導入することで、報告されている類似のフラーレン誘導体に比較して光誘起電荷分離状態の長寿命化が達成されている。また、得られたフラーレン誘導体の高い極性を利用して、電極表面上に自己組織化による分子二重膜を作製することに成功している。電荷分離状態の長寿命化により光電変換量子収率の向上が成されたことに加え、面積当たりの分子数の増加によって光捕集性が高まったことから、最終的に得られた光電流密度が、過去の類似の例より大きく増加している。分子膜を用いた光電変換の新たな方法論として、重要な知見を与えるものである。

第四章では、フラーレンと金属ポルフィリンの連結分子を合成し、その分子膜を作製して光電変換特性を評価している。酸素に対する不安定さから、光電変換素子としてはほとんど用いられてこなかったマグネシウムポルフィリンに注目し、フラーレンとの連結により三重項励起状態への項間交差を抑制して一重項酸素の発生を防ぎ、またポルフィリンの中心金属を五配位としてその HOMO 準位を低下させ、酸化に対して耐性を持たせている。結果、単体のマグネシウムポルフィリン錯体と比較して大幅に対酸素安定性を向上させることに成功している。また、その分子膜の光電変換特性について、通常よく用いられている亜鉛ポルフィリンと比較して光電変換量子収率が大きく向上することを見いだしている。マグネシウムポルフィリン錯体の、光電変換における有用性を示す初めての例であり、大いに評価できる。

第五章は本研究の総括である。第二章から第四章の結果の、フラーレン化学と光電気化学における意義を述べるとともに、今後の展望について述べている。

なお、本論文第二～四章は中村栄一博士および松尾豊博士、第三章は Dirk M. Guldi 博士および Shankara Gayathri Radhakrishnan 氏との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究はフラーレン誘導体の多様な光電気化学的特性に着目し、また精密な分子設計により、高効率、多機能な自己組織化分子膜の構築に成功している。フラーレン化学のみならず、光電気化学および分子デバイスへの応用について多くの重要な知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。