

平成 30 年 2 月 7 日

工学研究科委員長
森島 洋太郎 殿

審 査 委 員 会 報 告 書

審 査 委 員		
(主査)		
教授	原 道寛	教授
教授	田中 智一	
教授	蔵田 浩之	

学位論文提出者氏名
竹下 達哉

学位論文題目
シクロデキストリンに包接された有機化合物の光反応の促進と制御に関する研究

学位申請受理年月日
平成 30 年 1 月 24 日

1. 学位論文の内容の要旨
別紙論文要旨のとおり

2. 学位論文審査結果の要旨

近年、軽量で柔軟性を有するなど多くの利点を備えた有機エレクトロニクス(有機半導体をベースとしたエレクトロニクス)及び分子マシン(外部刺激によって機械的な動きをする分子または分子複合体)の研究が様々な有機化合物を対象に精力的に行われている。本研究では、外部刺激として光を用いた有機エレクトロニクスデバイスおよび分子マシンの高性能化と高機能化を目指し、大環状化合物(シクロデキストリン：**CD**)に有機化合物を包接させ、それに多波長のレーザー光を照射して、当該有機化合物の光反応性(2光子イオン化、光プロトン解離、光異性化、光電変換)を検討した。その結果、**CD**包接による光反応の促進や制御を見出すとともに、それらの変化のメカニズムを明らかにすることができた。さらに、同システムの実用可能性を検証するため、実際にその一部をデバイスへ導入して有効性を確認した。

本論文は全5章から構成される。第1章では、研究の背景と目的を説明している。

第2章では、レーザー光励起による**CD**包接錯体の光反応について述べている。第1節では、空孔サイズの異なる3種の**CD**(α -, β -, γ -**CD**)に、オリゴフェニレン(**OP**)をそれぞれ包接し、2光子イオン化を観測した。その結果、高い光反応性を得るには、特定の構造を有する**OP**が有効であることを見出した。第2節では、**CD**包接プロトン化フォトメロシアニン(**PMCH/CD**)の光プロトン解離について述べている。光プロトン解離量子収率が**PMCH/CD**の会合定数または化学量論比に依存すること、また、**CD**の包接効果によってフォトメロシアニン(**PMC**)の熱安定性が向上することを明らかにした。これらの結果は、光励起によるpH制御の可能性を示唆している。

第3章ではマルチレーザー光励起による**CD**包接錯体の光反応について述べている。第1節では、 β -**CD**に包接された *trans*-アゾベンゼン (*t*-Azo / β -**CD**) の2波長レー

レーザー光励起による 2 光子イオン化および *trans-to-cis* 異性化について述べている。2 波長レーザー光(266 + 532-nm)の同時照射によって、*trans-to-cis* 異性化収率が增大することを見出し、この増大は高励起状態からの多段階光吸収によってもたらされることが示唆された。第 2 節では、**CD** 包接ジアリールエテン誘導体 (**DAE**) を対象として、3 波長レーザー光照射による光イオン化について述べている。包接錯体形成によって光閉環反応が抑制され、これにより 2 光子イオン化が増大することを見出した。また、3 波長レーザー光(266 + 532 + 355-nm)の遅延照射では、532-nm レーザー光の ON/OFF による閉環体 **DAE/CD** のイオン化収率の変化と、その変化が 532-nm レーザー光照射によって閉環体 **DAE** が開環することに基づくことを明らかにし、光応答性の制御の可能性が示唆された。

第 4 章では、**CD** 包接錯体を用いた色素増感太陽電池(DSSC)について述べている。第 1 節では、吸着アンカーを持たないルテニウム(II)ポリピリジン錯体と **CD** との包接錯体を用いて DSSC を作製し、**CD** 層を導入することにより、有機化合物が特別なアンカー構造なしでも増感色素として機能することを見出した。実際に、光電変換特性が **CD** 包接錯体形成によって顕著に向上したことから、新たな基板(層)を含む DSSC の作製が可能となった。第 2 節では、光増感色素としてフォトクロミック化合物である **PMC** を用いて **CD** 包接 DSSC を作製し、その光電変換を検討することで、フォトクロミック DSSC の実用可能性を提案できた。

第 5 章では各章のまとめと、本論文の結論を述べている。

本研究は、有機エレクトロニクスや分子マシンへの光利用を目的として、**CD** に包接された有機化合物のレーザー光照射による光反応のメカニズムを解明した基礎研究である。得られた知見は信頼性の高いデータに基づくものであり、それらを活用することで、次世代光応答性分子マシンの開発に繋がる研究へと展開されることが期待できる。

本研究における **CD** の導入やレーザー光照射、各種光反応の測定方法に関するアイデアは、竹下達哉氏自身によるものである。また、竹下達哉氏は多レーザー光照射を用いた高速分光法や DSSC 作製ならびにその評価技術の確立に主導的に取り組み、所属する研究室の他の学生の研究成果にも多大な貢献がみられる。さらに、大学院在籍の 4 年間で 7 報の論文(査読付き国際誌)を発表し、国内学会で年 10 件以上の口頭ならびにポスター発表(共著も含む)をコンスタントに行い、国際学会も 4 件(共著を含む)の発表実績がある。

以上、竹下達哉氏は、研究課題の発案から推進、さらに論文作成や発表まで、博士研究者として十分な能力を有しており、また、本論文は博士(工学)の論文として学術上、価値あるものと認める。

3. 公聴会の日時

平成 30 年 2 月 1 日(木) 16:30-17:30

4. 最終試験結果の要旨

平成 30 年 2 月 2 日(金)、論文内容およびそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

5. 審査委員会の所見

審査の結果および最終試験結果等を考慮して、申請者は博士(工学)の学位を授与される資格を有するものと認める。