The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Specific Behavior of Water-Soluble Porphyrin Assembled on Mesoporous Titanium Dioxide Thin Film
Author(s)	藤井, 祐介
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46872
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【6】

氏　　名	藤　井　祐　介（ふじ い ゆう すけ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２０２６９　号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学　位　論　文　名	Specific Behavior of Water-Soluble Porphyrin Assembled on Mesoporous Titanium Dioxide Thin Film （多孔質二酸化チタン薄膜上に組織化した水溶性ポルフィリンの特異的挙動）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　菊地　和也 （副査） 教　授　福住　俊一　　助教授　和田　雄二

論　文　内　容　の　要　旨

本研究は、固体基板として吸着多孔質酸化チタン膜を用い、固液界面における 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin（TPPS）単分子膜の新規現象を見出し、その新規現象における表面-TPPS 間の化学結合の役割を明らかにすることで、固体表面に吸着した分子の配列・配向様式や分光学的性質の制御方法に対する指針を与えること、さらに、それによる新規化学挙動の創造を目的とした。論文は全４章から構成され、各章ごとに見出された現象は溶液系では決して観測されず、酸化チタン膜上 TPPS に注目した本研究の学術的意義をより際立たせることに成功した。

第１章では、酸化チタン膜上に化学吸着した TPPS の、周囲の pH の値に依存した可逆的配向変化について示し、表面に化学吸着した分子に対して有効な配向制御法を提案した。

第２章では、TPPS 単分子膜が pH の値に依存して可逆的配向変化を示すことを基に、それに伴う発光のスイッチングを見出し、固体表面上分子の励起エネルギー失活プロセスを操作したことについて示した。比較として、tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin（TCPP）を用い、酸化チタン膜表面に対するアンカー基の違い、及び酸性条件下における酸化チタン膜上ポルフィリンの会合状態の違いが、発光強度の大きさを左右することを明らかとした。

第３章では、酸化チタン膜上ポルフィリンのフェニル基をシクロデキストリンによって包接することでポルフィリン間の距離が広がり、分子間エネルギー移動の抑制によって発光特性が変化することについて述べた。特に、シクロデキストリンとポルフィリンが２：１の包接錯体を形成したとき、著しく発光強度が回復した。

第４章では、TPPS 単分子膜の配向をより高次元に制御する手段の一環として、酸化チタン膜上 TPPS J 会合体の誘起円二色性を報告した。酸化チタン膜上 TPPS 周囲にキラル化合物が酸化チタン膜表面に化学吸着することで CD 強度が著しく増加することを明らかとした。

論文審査の結果の要旨

水溶性ポルフィリンである 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin（TPPS）は、J 会合体を形成する代表的化合物として盛んに研究が行われている。それらの研究は主に水溶液中の TPPS であるが、本研究は固体表面上の TPPS に注目し、幾つかの新しい知見を得ることに成功している。第一章では、酸化チタン膜上に吸着した TPPS の pH に依存した可逆的配向変化を見出し、酸化チタン膜上 TPPS の特異な動的挙動に関する研究の基礎を築いている。第二章では、第一章を基に、酸化チタン膜上 TPPS の pH に依存した発光のスイッチングを見出し、そのメカニズムを明らかとしている。第三章では、シクロデキストリンを用いて分子の一部を包接することにより、酸化チタン膜上ポルフィリンのエネルギー緩和過程を変化させられることを示している。第四章では、D-酒石酸を用いて酸化チタン膜上 TPPS キラル J 会合体が形成されることを見出し、その形成過程を明らかとしている。

それぞれの研究を通して得られた結果は、溶液系で観測されることは決して無い。また、物理吸着を基本とする系においても観測されない。すなわちそれらはアンカー基を通して化学吸着した固体表面上分子組織体に対して観測される物理化学現象であり、従来の研究とは一線を画している。

以上のように本論文は、酸化物半導体に化学吸着した TPPS に関する研究の先駆的成果として、興味深い性質を持つ TPPS J 会合体の研究の幅を広げる指針となるだけでなく、固体表面上における分子集合体の研究を大きく発展させ、新領域を開拓するものとして重要な役割を果たすことが期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。